

**INSTYTUT TECHNIKI MIKROSYSTEMÓW
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ**

PREPRINTY

RAPORT NR 9

Beata ŚCIANA

Praca doktorska

promotor:

prof. dr hab. inż. Andrzej Mulak

słowa kluczowe:

**związki półprzewodnikowe (Al,Ga)As,
heteroepitaksja, osadzanie, MOVPE,
struktury niskowymiarowe, przyrządy
optoelektroniczne i mikrofalowe,**

WROCŁAW 2000

mgr inż. Beata Ściana
Instytut Techniki Mikrosystemów
Politechnika Wrocławska
ul. Janiszewskiego 11/17
50-372 Wrocław

Praca niniejsza została przedstawiona Radzie Naukowej Instytutu Techniki
Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej

jako rozprawa doktorska

Badania były częściowo finansowane przez Komitet Badań Naukowych
w ramach projektów **PBZ 101-01-12** i **PBZ 0.28-11**.

Autorka pragnie podziękować:

Promotorowi prof. dr hab. inż. Andrzejowi Mulakowi za życzliwą opiekę
sprawowaną podczas powstawania rozprawy, Koleżankom i Kolegom z Zakładu
Przyrządów Półprzewodnikowych, których działalność przyczyniła się do
powstania niniejszej pracy.

Specjalne podziękowania składam dr inż. Markowi Tłaczale za
wszechstronną pomoc oraz wnikliwe i cenne uwagi.

SPIS TREŚCI

SPIS UŻYWANYCH OZNACZEŃ, SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	7
ROZDZIAŁ I	14
WSTĘP. CEL PRACY	14
ROZDZIAŁ II	18
KORZYŚCI WYNIKAJĄCE Z WYBORU HETEROSTRUKTUR $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$	18
2.1. Heterostruktury $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ jako najbardziej optymalny układ materiałowy dla supersieci heterozłączowych	18
2.1.1. Definicja supersieci. Rodzaje struktur supersieciowych, ich zalety i wady	18
2.1.2. Supersieci heterozłączowe. Warunki otrzymania dobrej jakości krystalicznej supersieci heterozłączowej	21
2.2. Krystalizacja heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ wysokiej jakości	24
2.2.1. MBE	24
2.2.2. MOVPE	25
2.3. Podstawowe parametry materiałowe związków półprzewodnikowych GaAs, AlAs i $Al_xGa_{1-x}As$	26
2.3.1. Parametry strukturalne	26
2.3.1.1. Parametr sieciowy stopów $Al_xGa_{1-x}As$	27
2.3.1.2. Gęstość cząsteczkowa stopów $Al_xGa_{1-x}As$	28
2.3.1.3. Gęstość krystaliczna stopów $Al_xGa_{1-x}As$	28
2.3.1.4. Wpływ domieszkowania na parametr sieciowy stopów $Al_xGa_{1-x}As$	29
2.3.1.5. Uporządkowanie dalekiego zasięgu w stopach $Al_xGa_{1-x}As$	29
2.3.1.6. Uporządkowanie struktury stopów $Al_xGa_{1-x}As$ a kinetyka wzrostu	31
2.3.2. Parametry struktury pasmowej	32
2.3.3. Wiązania chemiczne w stopach $Al_xGa_{1-x}As$	34
2.3.4. Parametry związane z transportem	34
2.3.5. Parametry optyczne i inne właściwości fizyczne	35
2.4. Praktyczne zastosowania heterostruktur półprzewodnikowych $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$	37
2.4.1. Bipolarne tranzystory heterozłączowe HBTs	37
2.4.2. Tranzystory polowe FETs	38
2.4.2.1. Tranzystor polowy MESFET	38
2.4.2.2. Tranzystor polowy HEMT	40
2.4.2.3. Tranzystor polowy I-HEMT	41
2.4.2.4. Tranzystor polowy PHEMT	42

2.4.3. Heterozłączowy tranzystor polowy z izolowaną bramką MIS-HFET	44
2.4.3.1. Tranzystor MIS-HFET z kanałem typu n	44
2.4.3.2. Tranzystor MIS-HFET z kanałem typu p	45
2.4.4. Lasery heterozłączowe	46
2.4.4.1. Lasery paskowe z rezonatorem Fabry'ego-Perota	46
2.4.4.2. Lasery o dynamicznym modzie pojedynczym DSML	48
2.4.4.3. Lasery z kwantowym obszarem czynnym	49
2.4.4.4. Lasery z naprężonymi studniami kwantowymi SLQW	51
2.4.4.5. Lasery z pionową wnęką rezonansową o emisji powierzchniowej VCSEL	52
2.4.4.6. Lasery VCSEL z wewnętrzną aperturą prądową	54
2.4.5. Zwierciadła Bragga	54
2.4.6. Przyrządy optoelektroniczne z rezonansowym wzmocnieniem optycznym RCE	56
2.4.7. Detektory podczerwieni QWIPs	58
2.4.8. Integracja mikroelektroniki i optoelektroniki	65
ROZDZIAŁ III	67
PODSTAWOWE ASPEKTY EPITAKSJALNEGO WZROSTU WARSTW $Al_xGa_{1-x}As$	67
3.1. Fenomenologiczny opis epitaksjalnego wzrostu cienkich warstw półprzewodnikowych	67
3.1.1. Transport masy reagentów w technikach MBE, CBE i MOVPE.	67
3.1.2. Stan quasi-równowagi termodynamicznej na granicy faz: mieszanina gazów - podłoże krystaliczne	69
3.1.3. Rola procesów kinetycznych	70
3.2. Mechanizm wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE	72
3.2.1. Procesy zachodzące w poszczególnych strefach reaktora epitaksjalnego	72
3.2.2. Przebieg reakcji chemicznych podczas wzrostu warstw	74
3.2.3. Grubość i skład chemiczny warstw	76
3.3. Problemy związane z osadzaniem warstw $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE i sposoby ich rozwiązywania	79
3.3.1. Autodomieszkowanie warstw węglem	79
3.3.2. Obecność tlenu i pary wodnej w środowisku wzrostu	81
3.4. Domieszkowanie warstw $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE	84
3.4.1. Koncentracja nośników ładunku w niedomieszkowanych warstwach	84
3.4.2. Intencjonalne domieszkowanie warstw	85
3.4.3. Centra DX	89
ROZDZIAŁ IV	92
KONSTRUKCJA BADAWCZEGO STANOWISKA TECHNOLOGICZNEGO	92
4.1. Dozownik gazów technologicznych	92

4.2. Materiały konstrukcyjne elementów dozownika	93
4.3. Źródła gazów i związków metaloorganicznych	93
4.4. Reaktor epitaksjalny	95
4.5. Układ grzania	95
4.6. System sterowania procesem wzrostu	96
ROZDZIAŁ V	97
BADANIE WARUNKÓW WZROSTU HETEROSTRUKTUR $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$	97
5.1. Przygotowanie podłoża	98
5.2. Dobór parametrów osadzania warstw GaAs i AlAs	99
5.2.1. Zależność średniej szybkości wzrostu warstw od temperatury procesu	100
5.2.2. Zależność szybkości wzrostu warstw AlAs od stężenia TMAI	101
5.2.3. Określenie optymalnej wartości przepływu wodoru przez reaktor epitaksjalny	102
5.2.4. Reflektor Bragga na bazie dwuwarstw GaAs/AlAs	103
5.3. Kinetyka wzrostu niedomieszkowanych warstw $Al_xGa_{1-x}As$	104
5.3.1. Zależność średniej szybkości wzrostu i składu warstw od temperatury procesu epitaksji	105
5.3.2. Zależność średniej szybkości wzrostu i składu warstw od stężenia arsenowodoru	108
5.3.3. Zależność średniej szybkości wzrostu i składu warstw od stężenia TMAI	109
5.4. Technologia domieszkowanych warstw $Al_xGa_{1-x}As$	112
5.4.1. Technologia warstw typu n	113
5.4.2. Technologia warstw typu p	115
5.4.3. Domieszkowanie typu delta	117
5.4.3.1. Opis technologii	118
5.4.3.2. Pomiary struktur testowych	120
5.5. Wnioski	123
ROZDZIAŁ VI	125
POMIARY OTRZYMANYCH HETEROSTRUKTUR $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$	125
6.1. Właściwości strukturalne	125
6.1.1. Pomiary krzywych odbić wybranych heterostruktur	126
6.1.2. Pomiary dwuwymiarowej mapy sieci odwrotnej	129
6.2. Właściwości elektrofizyczne	130
6.2.1. Pomiary koncentracji nośników ładunku	130
6.2.2. Spektroskopia fotowoltaiczna	132
6.3. Właściwości optyczne	134
6.3.1. Pomiary energetycznego współczynnika odbicia	134
6.3.2. Spektroskopia fotoodbiciowa	135

6.3.3. Pomiary widm fotoluminescencji	139
6.4. Wnioski	143
ROZDZIAŁ VII	146
TECHNOLOGIA STRUKTUR PRZYRZĄDOWYCH	146
7.1. Detektor MSM GaAs z rezonansowym wzmocnieniem optycznym	146
7.1.1. Projekt detektora RCE MSM na 870nm	146
7.1.2. Technologia detektora RCE MSM na 870nm	149
7.1.3. Pomiary otrzymanych detektorów RCE MSM	151
7.1.3.1. Pomiary widmowe i stałoprądowe	151
7.1.3.2. Pomiary detektorów RCE MSM w zakresie wysokich częstotliwości	153
7.1.4. Wnioski	156
7.2. Tranzystor HEMT	157
7.2.1. Projekt i technologia	157
7.3. Struktura rezonansowej diody tunelowej z warstwą barierową AlAs planarnie domieszkowaną krzemem	161
7.3.1. Opis technologii	161
ROZDZIAŁ VIII	165
PODSUMOWANIE. WNIOSKI KOŃCOWE	165
BIBLIOGRAFIA	169
DODATEK	174
INFORMACJA NA TEMAT WYKORZYSTANIA CZĘŚCI PRACY W PUBLIKACJACH I SPRAWOZDANIACH	174

SPIS UŻYWANYCH OZNACZEŃ, SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

2DEG - dwuwymiarowy gaz elektronowy (2-Dimensional Electron Gas),

2DHG - dwuwymiarowy gaz dziurowy (2-Dimensional Hole Gas),

a, a_0 - parametr sieciowy, współczynnik przyłgnięcia, stała,

A - pole powierzchni, akceptor, stała,

AIIIBV - związki półprzewodnikowe pierwiastków III i V grupy układu okresowego,

AIIIVI - związki półprzewodnikowe pierwiastków II i VI grupy układu okresowego,

ALE – epitaksja warstw atomowych,

APMOVPE – epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych, prowadzona przy ciśnieniu atmosferycznym (Atmospheric Pressure Metal Organic Vapour Phase Epitaxy),

b - współczynnik przyłgnięcia,

B - wzmocnienie, stała,

BE - ekscyton związany (Bound Exciton),

BH - oznaczenie lasera paskowego z zagrzebaną heterostrukturą (Buried-Heterostructure),

c - koncentracja domieszki,

c_1 - parametr sieciowy warstwy epitaksjalnej całkowicie zrelaksowanej,

c_0 - parametr sieciowy, prostopadły do powierzchni podłoża, warstwy epitaksjalnej całkowicie naprężonej,

c_t - parametr sieciowy, prostopadły do powierzchni podłoża, warstwy epitaksjalnej częściowo zrelaksowanej,

C - pojemność,

CBE - epitaksja z wiązek chemicznych (Chemical Beam Epitaxy),

CV, C-V - sonda lub charakterystyka pojemnościowo-napięciowa,

d - okres potencjału supersieci, gęstość krystaliczna, grubość warstwy epitaksjalnej, grubość obszaru czynnego przyrządu,

d_m - gęstość cząsteczkowa,

D - współczynnik dyfuzji,

D^* - detekcyjność,

DA - przejście optyczne donor-akceptor,

DBR - oznaczenie lasera z reflektorem braggowskim (Distributed Bragg Reflector),

DFB - oznaczenie lasera z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym (**D**istributed **F**eed**B**ack),

DSML - laser o dynamicznym modzie pojedynczym (**D**ynamic **S**ingle **M**ode **L**aser),

DX - oznaczenie głębokich poziomów, związanych z donorem podstawieniowym, obecnych w warstwach $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$,

D⁺X, D⁰X - rekombinacja ekscytynu związanego na zjonizowanym, neutralnym donorze,

eA-C - przejście optyczne pasmo przewodnictwa - akceptor węglowy,

E - energia, natężenie pola elektrycznego,

E_C, E_V - odpowiednio energia krawędzi pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego,

E_g - szerokość przerwy energetycznej,

EC-V - profilery, pomiary pojemnościowo-napięciowe z zastosowaniem trawienia elektrochemicznego (**E**lectrochemical **C**apacitance-**V**oltage),

EPD - gęstość jamek trawienia (**E**tch **P**it **D**ensity),

F - stała Faradaya, współczynnik szumów, natężenie pola elektrycznego, ilość (stężenie) związku metaloorganicznego,

F_{III} - strumień dyfuzyjny atomów pierwiastków III grupy układu okresowego,

FET - tranzystor polowy (**F**ield-**E**ffect **T**ransistor),

FKO - oscylacje Franza - Kiełdysza (**F**ranz-**K**eldysh **O**scillations),

FP - rezonator Fabry'ego Perota,

FWHM - szerokość połówkowa krzywej (**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum),

g_m - transkonduktancja,

GB-HBT - heterozłączowy tranzystor bipolarny z materiałem bazy o modulowanej szerokości przerwy energetycznej (**G**raded **B**ase **H**eterojunction **B**ipolar **T**ransistor),

GSMBE - epitaksja z wiązek molekularnych z użyciem źródeł gazowych (**G**as **S**ource **M**olecular **B**eam **E**pitaxy),

GRIN SCH - laser heterozłączowy z gradientową zmianą współczynnika załamania w warstwach ograniczających, z rozseparowanym ograniczeniem elektrycznym i optycznym (**G**raded **R**efractive **I**ndex **S**eparate **C**onfinement **H**eterostructure),

h - stała Plancka ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$),

H - prędkość przepływu wodoru przez saturator ze związkiem metaloorganicznym, amplituda zaburzenia struktury periodycznej podłoża detektora QWIP (przypadek sprzężenia światła przez plazmony powierzchniowe),

HBT - heterozłączowy tranzystor bipolarny (**H**etero**j**unction **B**ipolar **T**ransistor),

HEMT - tranzystor z podwyższoną ruchliwością elektronów (**H**igh **E**lectron **M**obility **T**ransistor),

HMS - oznaczenie lasera paskowego typu mesa (**H**igh-**M**esa **S**tripe),

HRXRD - dyfrakcja rentgenowska wysokiej rozdzielczości (**H**igh **R**esolution **X**-**R**ay **D**iffraction),

I - natężenie prądu,

I_c - natężenie prądu kolektora,

I_f - natężenie fotoprądu,

I_{PL} - natężenie sygnału fotoluminescencji,

I_{th} - natężenie prądu progowego lasera,

I-HEMT - tranzystor HEMT z odwróconą sekwencją warstw n-Al_xGa_{1-x}As/GaAs (**I**nverted **H**igh **E**lectron **M**obility **T**ransistor),

IRW - oznaczenie lasera paskowego z kanałem w podłożu (**I**nverted **R**idge-**W**aveguide),

j_c - gęstość prądu kolektora,

J_{Ga}(t), J_{Al}(t) - odpowiednio dyfuzyjne strumienie molowe galu i glinu,

k – współczynnik proporcjonalności,

l_e, l_h – odpowiednio średnia droga swobodna elektronu i dziury,

L – średnia droga swobodna nośnika ładunku, długość rezonatora Fabry'ego Perota, obwód emitera tranzystora bipolarnego,

L_{eff} – efektywna droga wnikania światła w obszar zwierciadła Bragga,

L_x – grubość studni w laserze z kwantowym obszarem czynnym,

LED – dioda elektroluminescencyjna (**L**ight **E**mitting **D**iode),

LPE – epitaksja z fazy ciekłej (**L**iquid **P**hase **E**pitaxy),

LPMOVPE - epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych, prowadzona przy obniżonym ciśnieniu (**L**ow **P**ressure **M**etal **O**rganic **V**apour **P**hase **E**pitaxy),

LSI – duża skala integracji (**L**arge **S**cale **I**ntegration),

m_{eff} – masa efektywna elektronu,

m_0 – masa spoczynkowa elektronu,
 m_h – masa efektywna dziury,
 m_{hh} - masa efektywna dziur ciężkich,
 m_{hl} - masa efektywna dziur lekkich,
 M – masa cząsteczkowa,
MBE – epitaksja z wiązek molekularnych (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy),
MESFET – tranzystor polowy ze złączem metal-półprzewodnik (**M**etal-**S**emiconductor **F**ield-**E**ffect **T**ransistor),
MFC – regulator przepływu masy (**M**ass **F**low **C**ontroler),
MIS-HFET – heterozłączowy tranzystor polowy z izolowaną bramką (**M**etal-**I**nsulator-**S**emiconductor-**H**eterostructure **F**ield **E**ffect **T**ransistor),
MMIC – mikrofalowy monolityczny układ scalony (**M**icrowave **M**onolithic **I**ntegrated **C**circuit),
MODFET – tranzystor polowy z modulacyjnie domieszkowaną heterostrukturą (**M**Odulation-**D**oped **F**ield-**E**ffect **T**ransistor),
MOMBE - epitaksja z wiązek molekularnych z wykorzystaniem związków metaloorganicznych (**M**etal **O**rganic **M**olecular **B**eam **E**pitaxy),
MOVPE - epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (**M**etal **O**rganic **V**apour **P**hase **E**pitaxy),
MQW – układ wielokrotnych studni kwantowych (**M**ulti-**Q**uantum **W**ells),
MSM – oznaczenie detektora ze złączem metal-półprzewodnik-metal (**M**etal-**S**emiconductor-**M**etal),
 n – koncentracja elektronów, typ przewodnictwa, współczynnik załamania,
 n_i – koncentracja samoistna,
 n_s – powierzchniowa koncentracja nośników,
 N – oznaczenie czystości substancji (tzw. „dziewiątka”),
 N_A – stała Avogadro, koncentracja domieszki akceptorowej,
OIS – oznaczenie lasera paskowego z warstwą tlenkową (**O**xide **I**nsulated **S**tripe),
 p – ciśnienie, koncentracja dziur, typ przewodnictwa, procentowy udział wiązania jonowego,
 p_{III} , p_V – ciśnienia cząstkowe (w pobliżu frontu krystalizacji) gazu źródłowego odpowiednio pierwiastków III i V grupy układu okresowego,

ppb – cząstka na miliard (**part per billion**) – oznaczenie ilości zanieczyszczeń w substancji,
ppm - cząstka na milion (**part per million**) – oznaczenie ilości zanieczyszczeń w substancji,
P, P_{opt} – moc, moc optyczna,
PBS – oznaczenie lasera paskowego z obszarami biernymi zdefektowanymi protonami (**Proton-Bombarded Stripe**),
PC – sterownik ciśnienia (**Pressure Controler**), fotoprzewodnościowy tryb pracy detektora QWIP (**PhotoConductive**),
PPC – pozostałość fotoelektryczna (**Persistent PhotoConductivity**),
PHEMT – pseudomorficzny HEMT (**Pseudomorphic High Electron Mobility Transistor**),
PL – fotoluminescencja (**PhotoLuminescence**),
PR – fotoodbicie (**PhotoReflectance**),
PS – oznaczenie lasera planarnego z obszarem aktywnym utworzonym przez selektywną dyfuzję cynku (**Planar Stripe**),
PV – fotowoltaiczny tryb pracy detektora QWIP (**PhotoVoltaic**),
PVS – spektroskopia fotowoltaiczna (**PhotoVoltaic Spectroscopy**),
q - ładunek elementarny,
QWIP - detektor podczerwieni wykonany z zastosowaniem studni kwantowych (**Quantum Well Infrared Photodetector**),
r – moduł współczynnika odbicia,
r_{Al}, r_{Ga} - odpowiednio część węzłów sieci krystalicznej stopu Al_xGa_{1-x}As obsadzonych przez atomy Al. i Ga w sposób uporządkowany,
R – stała gazowa, współczynnik odbicia, szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej, czułość fotodetektora,
R_i – czułość prądowa fotodetektora,
RCE – nazwa przyrządów wykorzystujących efekt rezonansowego wzmocnienia optycznego (**Resonant Cavity-Enhanced**),
S - powierzchnia emitera tranzystora bipolarnego, stopień uporządkowania struktury,
SIMS – spektroskopia masowa jonów wtórnych (**Secondary Ion Mass Spectroscopy**),
SLQW – oznaczenie laserów z naprężonymi studniami kwantowymi (**Strained-Layer Quantum Well**),
SLS – naprężone warstwy supersieci (**Strained Layers Superlattice**),

SP – plazmony powierzchniowe (**S**urface **P**lasmon),
SQW – pojedyncza studnia kwantowa (**S**ingle **Q**uantum **W**ell),
t - grubość warstwy, czas,
T - temperatura,
T_g - temperatura procesu epitaksji,
T_m - temperatura topnienia,
U - napięcie,
U_T - napięcie progowe tranzystora polowego,
UB-HBT - heterozłączowy tranzystor bipolarny z jednorodną bazą (**U**niform **B**ase **H**etero-
junction **B**ipolar **T**ransistor),
V_g(t) - szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej,
 $\bar{v}_g$ - średnia szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej,
VCSEL - laser z pionową wnęką rezonansową o emisji powierzchniowej (**V**ertical **C**avity
Surface **E**mitting **L**aser),
VPE – epitaksja z fazy gazowej (**V**apour **P**hase **E**pitaxy),
W_{sp} - odległość obszaru domieszkowanego typu δ od kanału tranzystora HEMT,
WDM - systemy transmisyjne z podziałem długości fali (**W**avelength **D**ivision
Multiplexing),
x - zawartość glinu w fazie stałej związku $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$,
x_A, x_B - wartości elektroujemności pierwiastków A i B,
x_d - głębokość obszaru zubożonego w złączu Schottky'ego,
x_t - głębokość trawienia,
z - ładunek niesiony z rozpuszczoną molekułą półprzewodnika,
 α - współczynnik absorpcji,
 β - stała propagacji,
 γ - stopień wprowadzenia atomów glinu w miejsca galu fazy stałej związku $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$,
 Γ , L, X - punkty strefy Brillouina,
 δ - oznaczenie planarnego domieszkowania warstw epitaksjalnych,
 ε - przenikalność dielektryczna, kąt pomiędzy wiązką odbitą a powierzchnią próbki
(pomiary HRXRD),
 η - sprawność kwantowa,

θ - kąt Bragga,
 λ - długość fali,
 Λ - okres zaburzenia struktury periodycznej podłoża detektora QWIP (przypadek sprzężenia światła przez plazmony powierzchniowe),
 μ - ruchliwość, międzypasmowa masa zredukowana w kierunku pola,
 $\mu_{2\text{DEG}}$ - ruchliwość dwuwymiarowego gazu elektronowego,
 $\mu_{\text{H,n}}$ - ruchliwość hallowska elektronów,
 $\mu_{\text{H,p}}$ - ruchliwość hallowska dziur,
 ν - powinowactwo elektronowe,
 ρ - rezystywność, gęstość mieszaniny gazowej,
 $\rho^{\text{s}}_{\text{AlAs}}, \rho^{\text{s}}_{\text{GaAs}}$ - gęstość fazy stałej odpowiednio stopu AlAs i GaAs,
 τ - czas etapu procesu epitaksji,
 φ - zmiana fazy promieniowania,
 φ_1 - potencjał atomów sieci krystalicznej,
 φ_{sl} - potencjał supersieci,
 $\hbar \Omega$ - energia elektrooptyczna.

ROZDZIAŁ I

WSTĘP. CEL PRACY.

Ponad 35 lat temu prof. H. Welker w laboratorium Erlangen Siemens odkrył półprzewodnikowe właściwości związków AIIIBV, co zapoczątkowało serię eksperymentów i prac teoretycznych dotyczących nowej klasy półprzewodników. Upłynęło jednak wiele lat zanim pewne materiały z tej nowej grupy, głównie GaAs i InP, zaczęto stosować w przemyśle półprzewodnikowym. Znalazły one przede wszystkim zastosowanie w przyrządach, które były niemożliwe do wytworzenia na bazie tradycyjnego krzemu (lasery złączone, diody Gunn'a). Początkowo lasery półprzewodnikowe z GaAs mogły pracować tylko impulsowo i w obniżonej temperaturze. Późniejsze doskonalenie technologii ich wytwarzania, wprowadzenie warstw ograniczających obszar aktywny i studni kwantowych, pozwoliło otrzymać lasery pracujące w sposób ciągły w temperaturze pokojowej.

Zadecydowała o tym możliwość pełnej kontroli procesu wytwarzania cienkich warstw półprzewodnikowych, zarówno pod względem koncentracji domieszek jak i składu chemicznego różnych materiałów np. w heterostrukturach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. To właśnie ten układ materiałowy, jako pierwszy, pozwolił wykorzystać całą gamę specyficznych właściwości i zalet związków półprzewodnikowych AIIIBV (prosta struktura przejść międzypasmowych, duża ruchliwość elektronów) w zastosowaniach mikrofalowych i w optoelektronice.

Praktyczne zastosowania półprzewodników AIIIBV możliwe były jedynie dzięki rozwojowi nowych technologii, opartych na epitaksjalnym wzroście tych materiałów. Według kolejności były to: epitaksja z fazy ciekłej LPE (Liquid Phase Epitaxy), epitaksja z wiązek molekularnych MBE (Molecular Beam Epitaxy) i epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy). Stały się one najbardziej znaczącymi technikami dla związków AIIIBV, tak jak dyfuzja przez długi czas dla krzemu. Znaczenie tych metod podkreśla fakt, że znani naukowcy europejscy, pracujący nad ich rozwojem: prof. E. Bauser (LPE), prof. B. A. Joyce (MBE), prof. M. Razeghi (MOVPE); zostali nagrodzeni znamienitą nagrodą IBM Europe Science and Technology Prize.

Obecnie, w epoce informatyczno-telekomunikacyjnej, optoelektronika jest jedną z najważniejszych i najbardziej dynamicznie rozwijających się gałęzi przemysłu.

Bazą jej rozwoju są epitaksjalne związki półprzewodnikowe AIIIBV, oparte głównie na wieloskładnikowych układach (In, Al, Ga) (As, P)/InP. Sukcesy technik epitaksjalnych w otrzymywaniu struktur półprzewodnikowych, spełniających wysokie wymagania współczesnej opto- i mikroelektroniki, zależą w dużym stopniu od możliwości szybkiej, taniej, powtarzalnej i wydajnej produkcji nowoczesnych przyrządów elektronicznych. Epitaksja z fazy ciekłej napotyka na szereg problemów przy osadzaniu bardziej skomplikowanych heterostruktur. Należą do nich między innymi: niejednorodne heterozłącza, słaba kontrola procesu i niejednorodność grubości, mała wydajność samego procesu.

Spośród alternatywnych technik (VPE – Vapour Phase Epitaxy, MBE, GSMBE – Gas Source Molecular Beam Epitaxy, MOMBE – Metal Organic Molecular Beam Epitaxy), MOVPE jest obecnie najpopularniejszą, przemysłową metodą epitaksjalną. Zapewnia stopień uniwersalności, niezbędny do zaspokojenia wszystkich wymagań współczesnego przemysłu elektronicznego. Chodzi tu nie tylko o możliwość produkcji przyrządów elektronicznych w sposób powtarzalny, ekonomiczny oraz dużą szybkość wdrażania ich nowych koncepcji, ale także o umiejętność wytwarzania wysokiej jakości heterostruktur z ekstremalnie ograniczonymi wymiarami i precyzyjnie kontrolowanym składem. Ta kontrola jest szczególnie istotna w optoelektronice i w przyrządach mikrofalowych.

Szeroki zakres nowych zjawisk fizycznych występujących w epitaksjalnych supersieciach wytwarzanych metodą MOVPE, daje jej realną możliwość osiągnięcia pozycji lidera w produkcji przyrządów elektronicznych nowej generacji, szczególnie dla układów materiałowych zawierających fosfor. Heterozłącza półprzewodnikowe, wielokrotne studnie kwantowe, supersieci, druty i kropki kwantowe są przedmiotem intensywnych badań z zakresu fizyki i zaawansowanej fotoniki.

W niniejszej pracy badano heterostruktury $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Wybór ten wynika nie tylko z dobrej znajomości parametrów fizykochemicznych obu związków ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ i GaAs) oraz szerokich zastosowań praktycznych, ale również z konieczności zdobycia doświadczenia technologicznego w zakresie epitaksji półprzewodnikowych związków potrójnych metodą MOVPE. Powinno to pozwolić na szybsze opanowanie, trudniejszych technologicznie, procesów epitaksjalnego wzrostu potrójnych i poczwórnych roztworów

stałych typu (In, Ga)(As, P), które w połączeniu z technologią warstw (Al, Ga)As tworzą obecnie najpopularniejszy i najbardziej perspektywiczny w optoelektronice układ materiałowy (In, Ga, Al)(As, P)/InP (lub GaAs). Przykładem jego zastosowania może być laser VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser) z obszarem aktywnym na bazie (In, Al, Ga)P, emitujący promieniowanie w paśmie widzialnym.

Celem przedstawionej pracy było:

Zbadanie kinetyki wzrostu niskowymiarowych warstw i heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ oraz określenie korelacji pomiędzy parametrami procesu MOVPE a właściwościami otrzymanych warstw, spełniających wymagania konstrukcji nowoczesnych przyrządów optoelektronicznych i mikrofalowych.

Do głównych zadań należało:

1. Wyznaczenie ramowego zakresu parametrów technologicznych, gwarantujących poprawny wzrost potrójnych związków półprzewodnikowych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w pełnym zakresie składów (kontrola x dla $0 < x \leq 1$).
2. Opanowanie technologii domieszkowania warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w zakresie użytecznym do konstrukcji konkretnych przyrządów mikrofalowych i optoelektronicznych, a w szczególności opracowanie metod planarnego domieszkowania struktur niskowymiarowych.
3. Określenie warunków wzrostu niskowymiarowych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ z pełną kontrolą grubości, składu chemicznego i procesu domieszkowania.
4. Opracowanie technologii osadzania złożonych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ przeznaczonych do konstrukcji wybranych struktur optoelektronicznych i mikrofalowych.

Wszystkie prace badawcze prowadzono w Pracowni Epitaksji Zakładu Przyrządów Półprzewodnikowych Instytutu Techniki Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej na stanowisku MOVPE z reaktorem AIX200 R&D firmy AIXTRON GmbH (Aachen). Dotychczasowe doświadczenia całego zespołu epitaksji zdobyte w zakresie osadzania warstw epitaksjalnych GaAs, przeznaczonych do konstrukcji przyrządów mikrofalowych (MESFET, MMIC) i optoelektronicznych (fotodetektory, LED-y), bogata baza pomiarowa pozwalająca na szybką i wszechstronną charakteryzację osadzanych heterostruktur oraz możliwość wykonania gotowych struktur testowych w

pozostałych pracowniach zakładu, gwarantowały pełną realizację zadań pośrednich, niezbędnych do osiągnięcia celu tej pracy [1,2,3,4,5,6].

Szczegółowe badania obejmowały:

1. Opracowanie metodyki eksperymentu.
2. Określenie optymalnych parametrów kinetyki wzrostu struktur niskowymiarowych z ostrymi granicami rozdziału (temperatura i szybkość wzrostu, przesycenie poszczególnych reagentów w reaktorze) i określenie krzywych kalibracyjnych stanowiska.
3. Wytworzenie warstw aktywnych z planarnym domieszkowaniem typu „ δ ”.
4. Opracowanie technologii struktur supersieci z warstwami naprężonymi SLS (Strained Layers Superlattice) i zwierciadeł Bragga z zastosowaniem układu materiałowego AlAs/GaAs.
5. Opracowanie struktur przyrządowych z zastosowaniem warstw SLS, reflektorów Bragga i obszarów czynnych z planarnym domieszkowaniem typu „ δ ”.
6. Określenie korelacji między parametrami technologicznymi a właściwościami warstw struktur niskowymiarowych i wybranych struktur przyrządowych.

ROZDZIAŁ II

KORZYŚCI WYNIKAJĄCE Z WYBORU HETEROSTRUKTUR $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$

Jak już wspomniano, niniejsza praca poświęcona jest technologii epitaksjalnego wzrostu supercieńkich heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, przeznaczonych do zastosowań w konstrukcjach przyrządów mikro- i optoelektronicznych. Celowym wydaje się krótkie uzasadnienie wyboru tego systemu materiałowego. W ostatnich latach prowadzi się intensywne badania dotyczące zastosowania struktur niskowymiarowych w konstrukcjach przyrządów półprzewodnikowych. Dotychczas największą popularność zdobyły struktury dwuwymiarowe - supersieci heterozłączowe, chociaż, wraz z postępem technologicznym, pojawia się coraz więcej nowych przyrządów wykorzystujących właściwości struktur jedno- i zero wymiarowych czyli tzw. drutów i kropek kwantowych.

Wybór odpowiedniego układu materiałowego decyduje o realnej możliwości wykonania struktur niskowymiarowych wysokiej jakości. W niniejszym rozdziale przedstawiono główne zalety heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, oceniając ich przydatność w realizacji supersieci heterozłączowych.

2.1. Heterostruktury $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ jako najbardziej optymalny układ materiałowy dla supersieci heterozłączowych.

2.1.1. Definicja supersieci. Rodzaje struktur supersieciowych, ich zalety i wady.

SUPERSIEĆ [7] $\xrightarrow{\text{def.}}$ struktura krystaliczna, najczęściej półprzewodnikowa, w której na nośniki ładunku elektrycznego działa, oprócz periodycznego w przestrzeni konfiguracyjnej pola elektrycznego atomów sieci krystalicznej φ_1 , również pewne dodatkowe pole elektryczne, którego potencjał φ_{sl} , też jest periodyczny w przestrzeni konfiguracyjnej, lecz z okresem d znacznie przewyższającym okres zmian potencjału φ_1 (parametr sieciowy a).

Warunkiem koniecznym, aby pole elektryczne periodycznej supersieci oddziaływało na nośniki ładunku jest spełnienie nierówności:

$$L_z \gg d \quad (1)$$

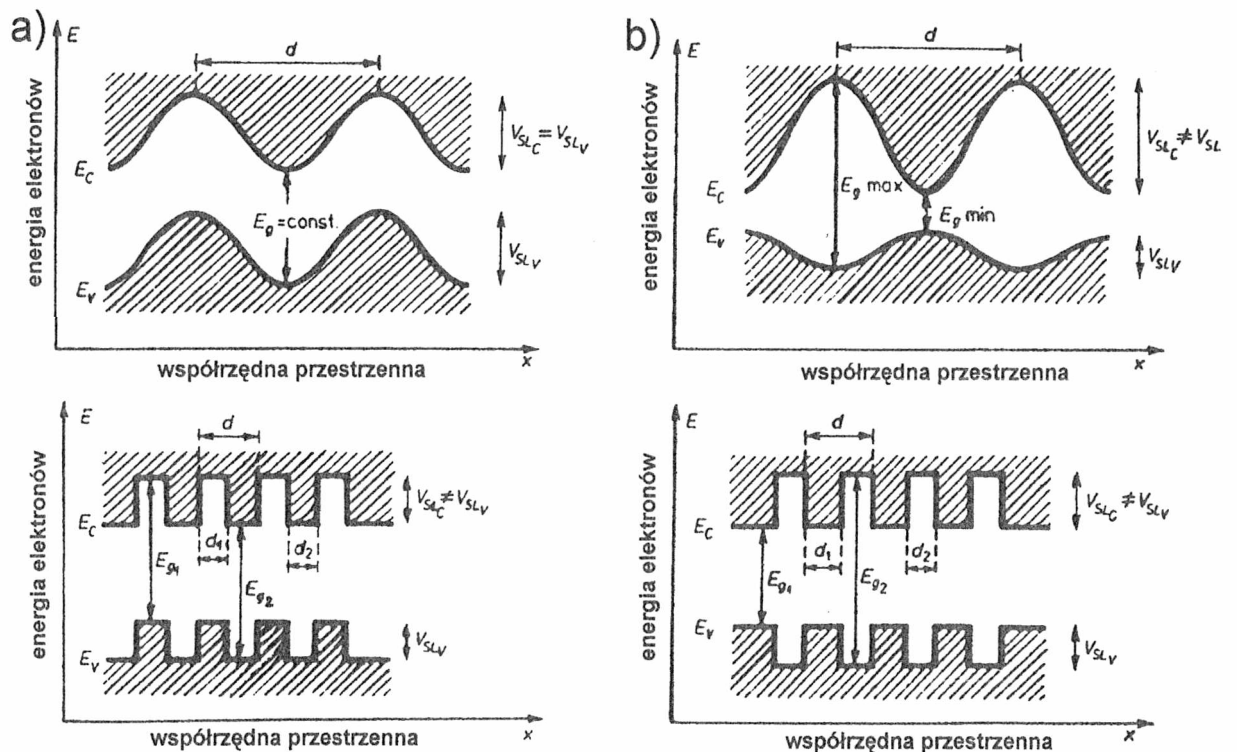
gdzie:

- L_Z : średnia droga swobodna nośnika ładunku w kryształach,
- d okres potencjału φ_{sl} .

Występowanie potencjału φ_{sl} , zmieniającego się zwykle w jednym kierunku, jest wynikiem zmian położenia, na osi energii elektronów, krawędzi pasm - podstawowego (E_V) i przewodnictwa (E_C) - co w znacznym stopniu modyfikuje właściwości statyczne i dynamiczne elektronów w takiej strukturze. Najbardziej interesującą cechą supersieci jest fakt, że przebieg potencjału φ_{sl} w zadanym wymiarze można wytworzyć w sposób z góry zaplanowany. Ponadto, parametry tego potencjału: amplituda, okres przestrzenny i charakter zmian w paśmie podstawowym i przewodnictwa można kontrolować w szerokich granicach, w zależności od materiałów, z których zostają wytworzone struktury supersieciowe.

Wyróżniamy dwa rodzaje przestrzennych zmian potencjału φ_{sl} :

1. **Supersieci kowariantne:** krawędzie pasm E_V i E_C zmieniają swoje energie w zgodnych fazach (rys. 2.1a).



Rys. 2.1. Krawędzie pasm energetycznych przewodnictwa E_C i podstawowego E_V w supersieciach: a) kowariantnych - domieszkowych i heterozłączowych; b) kontrawariantnych - deformacyjnych i heterozłączowych.

2. **Supersieci kontrawariantne:** krawędzie pasm E_V i E_C zmieniają swoje energie w przeciwnych fazach (rys. 2.1b).

Ze względu na sposoby wytwarzania, struktury supersieciowe można podzielić na:

1. **Supersieci deformacyjne** - okresowa deformacja kryształu na skutek działania silnego zewnętrznego pola ultradźwiękowego, powodującego powstanie w kryształcie ciśnieniowej fali stojącej:

– **wady:**

- a) trudno spełnić warunek, opisany wzorem (1),
- b) duże fluktuacje przestrzenne potencjału supersieci ϕ_{sl} , co naraża kryształ na jego zniszczenie.

– **zaleta:** można je tworzyć w dowolnym kryształcie niezależnie od jego właściwości elektrycznych.

2. **Supersieci domieszkowe** - okresowa zmiana rodzaju domieszki wprowadzanej do kryształu półprzewodnikowego, powodująca powstanie naprzemiennie obszarów przewodnictwa typu "n", "i", "p", "i" (supersieci "nipi"):

– **wady:**

- a) silne fluktuacje przestrzenne potencjału supersieci ϕ_{sl} , wymagające zwiększenia okresu ϕ_{sl} nawet do 500 nm, co w konsekwencji osłabia warunek, opisany wzorem (1).

3. **Supersieci heterozłączowe** - epitaksjalna krystalizacja struktury wielowarstwowej z przemiennie występującymi materiałami półprzewodnikowymi o różnej szerokości przerwy energetycznej.

– **zalety:**

- a) możliwość obniżenia okresu potencjału supersieci ϕ_{sl} nawet do $d = 30$ nm, bez znacznych fluktuacji przestrzennych tego potencjału,
- b) łatwe sterowanie amplitudą potencjału ϕ_{sl} , którą określa różnica i położenie przerw energetycznych półprzewodników tworzących supersieć. Położenie przerwy energetycznej E_g na bezwzględnej skali energii elektronów określone jest zwykle przez powinowactwo elektronowe danego półprzewodnika.

– **wada:** realizacja ograniczona jest do kryształów półprzewodnikowych.

2.1.2. Supersieci heterozłączowe. Warunki otrzymania dobrej jakości krystalicznej supersieci heterozłączowej.

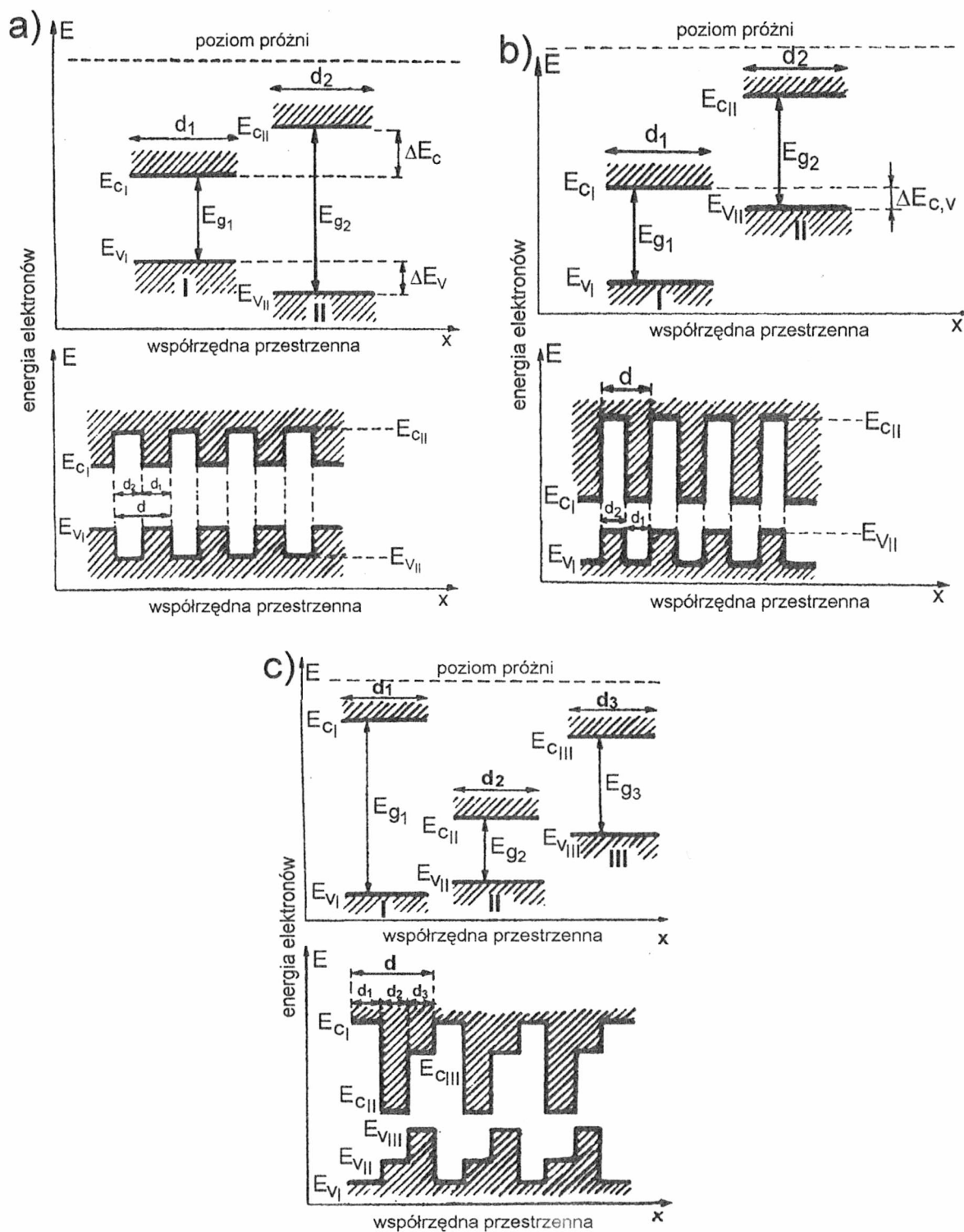
Wyróżniamy trzy rodzaje supersieci heterozłączowych ze względu na wartości powinowactwa elektronowego różnych półprzewodników z grupy AIIIBV:

1. **Supersieci heterozłączowe pierwszego rodzaju** (np. GaAs - $Al_xGa_{1-x}As$) - są utworzone z półprzewodników, których przerwy energetyczne pokrywają się całkowicie (oddziaływania pomiędzy nośnikami poszczególnych warstw supersieci zachodzą między pasmami tego samego typu); są to supersieci kontrawariantne (rys. 2.2a).
2. **Supersieci heterozłączowe drugiego rodzaju** (np. InAs-GaSb) - są wykonane z półprzewodników, których przerwy energetyczne znajdują się blisko siebie, ale się nie pokrywają lub pokrywają jedynie w niewielkim stopniu. W tego typu strukturach następuje oddziaływanie nośników różnych półprzewodników z różnych pasm energetycznych (rys. 2.2b).
3. **Supersieci "politypowe"** (np. GaSb-AlSb-InAs) - są to struktury wielowarstwowe, utworzone z co najmniej trzech różnych półprzewodników. Oddziaływania pomiędzy nośnikami mają w tym przypadku bardziej zróżnicowany i skomplikowany charakter (rys. 2.2c).

Ze względu na transport nośników ładunku, wyróżniamy dwa szczególne przypadki struktur supersieciowych:

1. Warstwy półprzewodnika o węższej przerwie energetycznej (np. GaAs) są oddzielone grubymi warstwami półprzewodnika o szerszej przerwie (np. $Al_xGa_{1-x}As$ i nośniki ładunku w materiale wąskoprzerwowym nie mogą przenikać (np. przez tunelowanie) do sąsiednich warstw tego samego półprzewodnika. Nośniki ładunku w takiej strukturze są silnie zlokalizowane - znajdują się w odizolowanych od siebie jednowymiarowych, kwantowych studniach potencjałowych. Jest to struktura z wieloma studniami potencjałowymi i nie jest typową supersiecią, chociaż wykazuje szereg ciekawych właściwości takich jak:
 - kwantowy efekt rozmiarowy,
 - podział głównych pasm energetycznych na podpasma,
 - dwuwymiarowy charakter gazu elektronowego (2DEG - two Dimensional Electron Gas).
2. Warstwy półprzewodnika szerokopasmowego mają niewielkie grubości i możliwe jest tunelowanie nośników ładunku przez bariery potencjału pomiędzy warstwami

półprzewodnika z wąską przerwą. W strukturze tej występuje sprzężenie studni potencjałowych, a zjawiska w niej zachodzące są wywołane przez oddziaływanie i transport nośników w całej strukturze.



Rys. 2.2. Kręgi pasm energetycznych przewodnictwa E_c i podstawowego E_v w supersieciach heterozłączowych: a) pierwszego rodzaju; b) drugiego rodzaju; c) politypowych.

Niezbędnymi warunkami otrzymania dobrej jakości krystalicznej struktury supersieci heterozłączowej są:

- **zgodność struktury krystalograficznej** półprzewodników tworzących daną supersieć,
- **dobre dopasowanie parametrów sieciowych** tych półprzewodników (maksymalna różnica parametrów sieciowych $\Delta a_0/a_0$ nie powinna przekraczać $k \cdot 0,1\%$).

Warunki powyższe spełnia bardzo dobrze układ półprzewodników GaAs - $Al_xGa_{1-x}As$, co ilustruje tabela 1 [7,8,9].

Tabela 1. Podstawowe parametry materiałowe związków półprzewodnikowych GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$ [7,8,9].

półprzewodnik parametr	GaAs	$Al_xGa_{1-x}As$
parametr sieciowy [Å] T=297K	5,6533	5,6611 dla $x=1$ $a_{GaAs} + k \cdot x$ dla $x \neq 1$ gdzie: $k = 8,08 \cdot 10^{-3} \text{Å}$
typ struktury krystalograficznej	blenda cynkowa	blenda cynkowa
rodzaj przerwy energetycznej	prosta	prosta dla $0 < x \leq 0,45$
powinowactwo elektronowe ν [eV]	4,05	2,36 dla $x=0,45$
szerokość przerwy energetycznej [eV] T=297K	1,424	$1,424 + 1,247 \cdot x$ dla $0 < x \leq 0,45$

Na podstawie analizy parametrów materiałowych GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$ można zauważyć, że:

- różnica parametrów sieciowych dla GaAs i AlAs ($x=1$) wynosi zaledwie 0,13%,
- dla $x \leq 0,45$ roztwory półprzewodnikowe $Al_xGa_{1-x}As$ są materiałami o prostej przerwie energetycznej (ekstrema bezwzględne głównych pasm energetycznych - podstawowego i przewodnictwa - występują w punkcie Γ strefy Brillouina),
- supersieci heterozłączowe GaAs - $Al_xGa_{1-x}As$ są zawsze supersieciami kontrawariantnymi pierwszego rodzaju (E_g i ν),
- w heterozłączach GaAs - $Al_xGa_{1-x}As$ występują ostre skoki krawędzi pasm energetycznych o wartościach:
 - $\Delta E_c = (0,60 \pm 0,03) \cdot \Delta E_g$ [eV]; gdzie $\Delta E_g = f(x)$,
 - $\Delta E_v = (0,40 \pm 0,03) \cdot \Delta E_g$ [eV].

Jak wynika z powyższego zestawienia heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ stanowią bardzo dobry układ materiałowy dla supersieci heterozłączowych.

2.2. Krystalizacja heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ wysokiej jakości.

Specyficzne właściwości struktur o obniżonej wymiarowości wykazują jedynie heterostruktury wysokiej jakości tzn. z ekstremalnie ograniczonymi wymiarami oraz ostrymi zmianami składu chemicznego i poziomu domieszkowania. Najczęściej stosowaną metodą wykonywania heterozłączy jest epitaksja warstw półprzewodnikowych. Duży postęp technologii epitaksjalnych pozwala obecnie na krystalizację heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, których parametry strukturalne, elektryczne i optyczne spełniają z powodzeniem ostre wymagania współczesnej mikro- i optoelektroniki. W praktyce największe zastosowanie znalazły dwie techniki: MBE, MOVPE. Poniżej przedstawiono podstawowe cechy tych technologii, zwracając szczególną uwagę na jakość osadzanych heterozłączy i aspekt ekonomiczny.

2.2.1. MBE (Molecular Beam Epitaxy):

a) mechanizm wzrostu kontrolowany przez:

- kinetykę procesów powierzchniowych: migracja, adsorpcja i desorpcja;
- reakcje chemiczne pomiędzy cząsteczkami (atomami) wiązek molekularnych a atomami sieci krystalicznej grzanej płytki podłożowej,

b) zalety:

- niska temperatura procesów ($< 600^\circ\text{C}$),
- małe szybkości wzrostu warstw ($1 \div 3 \text{ Å/s}$),
- precyzyjna kontrola grubości,
- ostre granice zmian składu chemicznego warstw i profili koncentracji domieszek,
- gładkość powierzchni krystalizowanych warstw na poziomie pojedynczych warstw atomowych,
- możliwość badania osadzanych warstw „in situ” tzn. w trakcie procesu epitaksji,
- duża powtarzalność parametrów.

c) wady:

- skomplikowana budowa i wysoki koszt wytworzenia aparatury i jej utrzymania,
- problem wprowadzania i wyjmowania próbek z ultra wysokiej próżni,
- mała wydajność procesów.

2.2.2. MOVPE (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy):

a) mechanizm wzrostu opisywany przez:

- transport mas związków źródłowych do grzanego podłoża,
- kinetykę procesów powierzchniowych (ale w mniejszym stopniu niż w technice MBE).

b) zalety:

- stosunkowo niskie temperatury epitaksji ($650 \div 750^\circ\text{C}$),
- małe szybkości wzrostu ($\approx 5 \text{ \AA/s}$), co ma szczególne znaczenie przy epitaksji struktur supersieciowych,
- możliwość osadzania heterozłączy o grubości interfejsów równej dwóm monowarstwom atomowym,
- duże czystości i wysoka jakość krystalograficzna osadzanych warstw (dla GaAs $\mu_n \approx 140\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ w $T=77\text{K}$),
- jednorodność grubości, poziomu domieszkowania i składu chemicznego warstw epitaksjalnych $Al_xGa_{1-x}As$ ($\Delta x \leq 0,005$),
- możliwość krystalizacji prawie wszystkich, z punktu widzenia zastosowań praktycznych, związków półprzewodnikowych,
- przemysłowe aparatury krystalizacyjne zapewniające dużą wydajność procesów (powierzchnia płytek podłożowych 950cm^2 w jednym procesie osadzania),
- jakość warstw porównywalna z techniką MBE, przy znacznie niższych kosztach.

c) wady:

- toksyczność i wybuchowość stosowanych związków chemicznych,
- możliwość niezamierzonego domieszkowania węglem ze związków metaloorganicznych.

Przedstawione powyżej wady technologii MOVPE zostały obecnie prawie całkowicie wyeliminowane. Technologia ta przyczyniła się do rozwoju szeregu badań np. z zakresu chemii, dotyczących syntezy i pirolizy nowych związków metaloorganicznych, które:

- zastępują z powodzeniem toksyczne wodorki (główne źródła arsenu i domieszek typu donorowego),
- charakteryzują się wysoką czystością ($6 \div 7\text{N}$),
- są w stałym stanie skupienia w temperaturze pokojowej (wzrost bezpieczeństwa przy ich eksploatacji),

- maksymalnie eliminują wprowadzanie węgla do warstw epitaksjalnych.

Spośród przedstawionych technologii, jedynie MOVPE zapewnia wysoką jakość krystalizowanych warstw, łącząc jednocześnie wysoką wydajność procesów ze stosunkowo niskimi kosztami. Dzięki swej uniwersalności stała się obecnie najlepszą laboratoryjną i przemysłową metodą epitaksjalną.

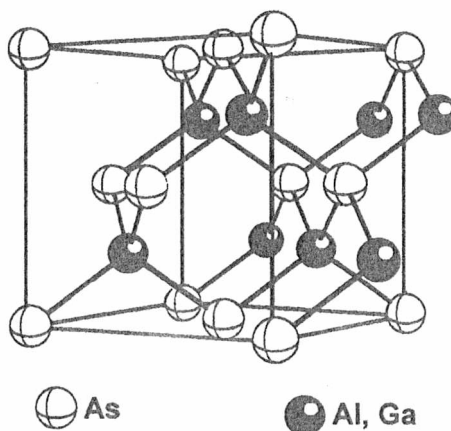
2.3. Podstawowe parametry materiałowe związków półprzewodnikowych GaAs, AlAs i $Al_xGa_{1-x}As$.

W technologii epitaksjalnego wzrostu złożonych heterostruktur duże znaczenie ma dobra znajomość parametrów materiałowych związków półprzewodnikowych, które je tworzą. Poniżej przedstawiono najważniejsze właściwości stopów GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$, uwzględniając najnowsze dane literaturowe.

2.3.1. Parametry strukturalne.

Stopy trójskładnikowe $Al_xGa_{1-x}As$ krystalizują w strukturze blendy cynkowej (zwanej także strukturą sfalerytu (rys. 2.3 [16])). Struktura ta składa się z dwóch podsieci regularnych, powierzchniowo centrowanych, przesuniętych względem siebie o $1/4$ głównej przekątnej sześcianu. Podobnie jak w strukturze diamentu koordynacja w sfalerycie wynosi 4, przy czym każdy atom pierwiastka grupy III układu okresowego (Ga, Al) jest otoczony tetraedrycznie przez 4 atomy pierwiastka grupy V(As). Oznacza to, że węzły jednej podsieci zajmują atomy Ga i Al, drugiej zaś atomy As. Współrzędne atomów w komórce elementarnej można zapisać analogicznie jak w strukturze diamentu:

Ga (Al)	1/4	1/4	1/4;	1/4	3/4	3/4	↻
As	0	0	0;	1/2	1/2	0	↻



Rys. 2.3. Struktura komórki elementarnej stopu $Al_xGa_{1-x}As$ [16].

Występowanie w komórce sfalerytu atomów różnych pierwiastków zmniejsza symetrię sieci. W tabeli 2 [8,9] przedstawiono podstawowe parametry roztworów $Al_xGa_{1-x}As$ dla $0 \leq x \leq 1$.

Tabela 2. Parametry strukturalne związków półprzewodnikowych GaAs, AlAs, $Al_xGa_{1-x}As$.

parametr związek półprzewodnikowy	struktura krystalograficzna	grupa przestrzenna	parametr sieciowy [Å]
GaAs	blenda cynkowa	$T^2_d - F43m$	5,6533 [T = 298K]
AlAs	blenda cynkowa	$T^2_d - F43m$	5,6611 [T = 297K]
$Al_xGa_{1-x}As$	blenda cynkowa	$T^2_d - F43m$	$5,6533 + 8,08 \cdot 10^{-3} \cdot x$ (tetragonalizacja komórki elementarnej)

2.3.1.1. Parametr sieciowy stopów $Al_xGa_{1-x}As$.

Parametr sieciowy związków półprzewodnikowych $Al_xGa_{1-x}As$ może być określony jedynie dla warstw epitaksjalnych, osadzanych na podłożach z GaAs. W temperaturze bliskiej 900°C wzrost warstw $Al_xGa_{1-x}As$ jest wolny od naprężeń w całym zakresie składów tzn. dla $0 < x \leq 1$. Podczas procesu chłodzenia, na skutek różnicy współczynników rozszerzalności termicznej (tabela 9) GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$, następuje generacja naprężeń i tetragonalne odkształcenie komórki elementarnej warstwy [11] (rys.2.4.a). Dane eksperymentalne potwierdzają fakt, że parametry sieciowe stopów $Al_xGa_{1-x}As$ zgodnie z prawem Vegarda, spełniają poniższe równanie [12]:

$$a(x) = a_{GaAs} + (a_{AlAs} - a_{GaAs}) \cdot x \quad (2)$$

gdzie: $a(x)$ - parametr sieciowy stopu $Al_xGa_{1-x}As$,

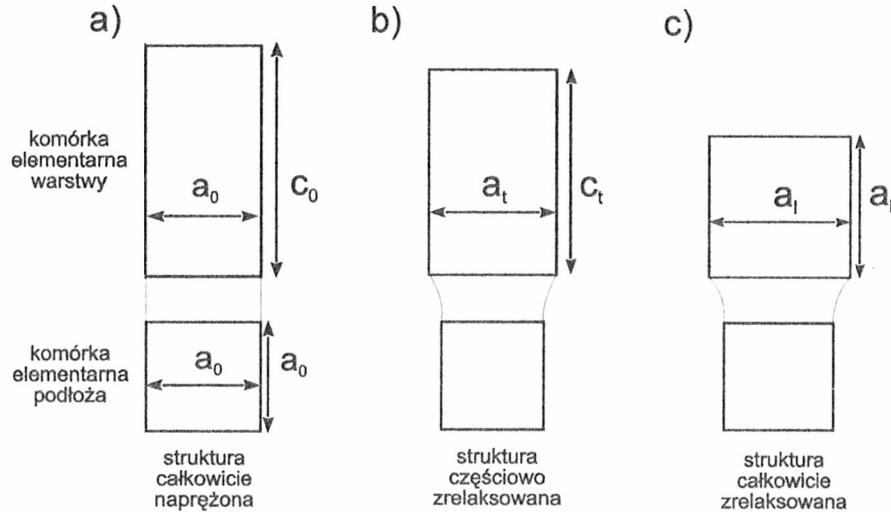
a_{GaAs} - parametr sieciowy GaAs,

a_{AlAs} - parametr sieciowy AlAs.

Należy jednak zaznaczyć, że zależność (2) nie uwzględnia **tetragonalnego odkształcenia** komórki elementarnej, zakładając wzrost warstw $Al_xGa_{1-x}As$ całkowicie zrelaksowanych (kubiczny kształt komórki elementarnej - rys. 2.4.c). Generowane naprężenia i dyslokacje niedopasowania przy granicy rozdziału $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ można minimalizować poprzez wprowadzenie niewielkiej ilości fosforu do warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ [11]. Stosując metodę najmniejszych kwadratów określono najlepszą liniową

aproxymację wartości parametru sieciowego (w Å) stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ z odchyleniem standardowym na poziomie $2,3 \cdot 10^{-3}$ Å [11]:

$$a(x) = 5,6533 + 8,08 \cdot 10^{-3} \cdot x \quad (3)$$



Rys. 2.4. Komórka warstwy epitaksjalnej osadzonej na podłożu o orientacji krystalograficznej (100): a) naprężonej; b) częściowo zrelaksowanej; c) całkowicie zrelaksowanej; a_0 - parametr sieciowy podłoża, c_0 - parametr sieciowy warstwy naprężonej prostopadły do powierzchni podłoża, a_t i c_t - parametr sieciowy odpowiednio równoległy i prostopadły do powierzchni podłoża warstwy częściowo zrelaksowanej, a_1 - parametr sieciowy warstwy całkowicie zrelaksowanej [12].

2.3.1.2. Gęstość cząsteczkowa stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

W stopach AIIIBV o strukturze blendy cynkowej na komórkę elementarną przypadają 4 cząsteczki danego związku półprzewodnikowego. Gęstość cząsteczkowa stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ wyraża się wzorem [11]:

$$d_m(x) = \frac{4}{(a(x))^3} \quad (4)$$

gdzie: $d_m(x)$ - gęstość cząsteczkowa stopu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$,
 $a(x)$ - parametr sieciowy stopu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ wyznaczona ze wzoru (3).

2.3.1.3. Gęstość krystaliczna stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Gęstość krystaliczna związków $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ określona jest według wzoru [11]:

$$d(x) = \frac{4 \cdot M(x)}{N_A \cdot (a(x))^3} \quad (5)$$

gdzie: $d(x)$ - gęstość krystaliczna stopu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$,
 $M(x)$ - masa cząsteczkowa stopu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$,
 N_A - stała Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ at/mol).

Masę cząsteczkową $M(x)$ stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ wyrażamy jako:

$$M(x) = M_{\text{GaAs}} - (M_{\text{GaAs}} - M_{\text{AlAs}}) \cdot x \quad (6)$$

gdzie: $M_{\text{GaAs}} = 144,6446\text{g}$ - masa cząsteczkowa GaAs,

$M_{\text{AlAs}} = 101,9031\text{g}$ - masa cząsteczkowa AlAs.

Podstawiając do równania (5) wartość $M(x)$ wyliczoną ze wzoru (6) otrzymujemy zależność na gęstość krystaliczną stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (w g/cm^3) w postaci:

$$d(x) = 5,3165 - 1,5875 \cdot x \quad (7)$$

2.3.1.4. Wpływ domieszkowania na parametr sieciowy stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Zmianę parametru sieciowego domieszkowanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, dla różnych rodzajów domieszek i ich koncentracji, przy jednoczesnym uwzględnieniu składu roztworu stałego (wartość x), przedstawiono w tabeli 3 [11].

Tabela 3. Zmiana parametru sieciowego domieszkowanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [11].

rodzaj domieszki	zawartość Al w stopie (x)	da/dc [$10^{-15}/\text{atomowy ppm}$]	c [at/cm^3]
Si	0,39	- 0,03	$3,6 \cdot 10^{19}$
Ge	0,39	+ 0,19	$2,0 \cdot 10^{18}$
S	0,39	- 0,35	$1,0 \cdot 10^{18}$
S	0,39	- 0,04	$3,0 \cdot 10^{19}$
C	0,30	- 0,93	$8,0 \cdot 10^{18}$
C	0,30	- 0,44	$4,0 \cdot 10^{19}$
C	0,30	- 0,19	$1,5 \cdot 10^{20}$

gdzie: da/dc - zmiana parametru sieciowego stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ z koncentracją domieszki,

c - koncentracja domieszki w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$,

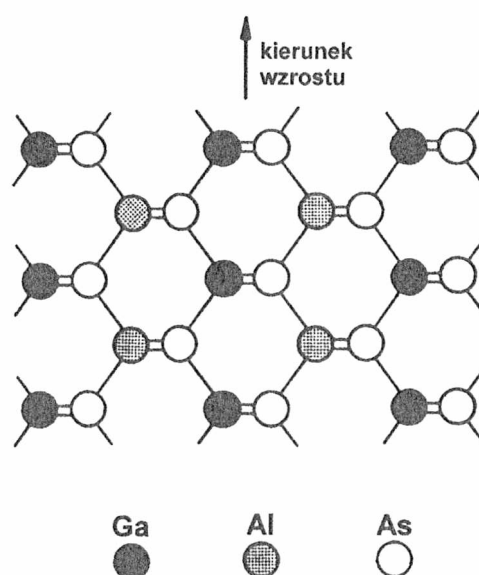
1 atomowy ppm = $4,4 \cdot 10^{16} \text{at}/\text{cm}^3$ [11].

Z powyższego zestawienia wynika, że wszystkie przedstawione rodzaje domieszek, z wyjątkiem Ge powodują zmniejszenie parametru sieciowego związku potrójnego $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

2.3.1.5. Uporządkowanie dalekiego zasięgu w stopach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Jak wspomniano na początku podrozdziału 2.3, struktura blendy cynkowej składa się z dwóch podsieci regularnych powierzchniowo centrowanych, przesuniętych względem siebie o $1/4$ głównej przekątnej sześciangu. Węzły jednej podsieci zajmują atomy Ga i Al, drugiej zaś atomy As. Do niedawna uważano, że rozmieszczenie atomów

Ga i Al w ich podsieci jest całkowicie przypadkowe. Dokładne badania dyfrakcyjne elektronów [13] wykazały, że wzajemne położenie atomów Ga i Al, gdy tylko ich rozmieszczenie nie jest ograniczone kinetyką wzrostu stopów $Al_xGa_{1-x}As$, cechuje się tzw. uporządkowaniem dalekiego zasięgu (z ang. *long-range order*). Tak uporządkowane stopy zwane są nadstrukturami. W roztworach $Al_xGa_{1-x}As$ występuje oddziaływanie dalekiego zasięgu typu CuAu - I. Oznacza to, że atomy Ga i Al zajmują ściśle określone miejsca w sieci krystalicznej, tworząc monowarstwę supersieci wzdłuż kierunków symetrycznie równoważnych $\langle 100 \rangle$. Do zbioru tego należą następujące kierunki: [100], [010] i [001]. Na rysunku 2.5 przedstawiono uporządkowaną strukturę stopu $Al_xGa_{1-x}As$.



Rys. 2.5. Schemat uporządkowanej struktury stopu $Al_xGa_{1-x}As$.

Uporządkowanie dalekiego zasięgu typu CuAu - I zostało odkryte na podstawie obecności refleksów od nadstruktury w elektronowym obrazie dyfrakcyjnym [13]. Refleksy Bragga od struktury blendy cynkowej mają niemieszane indeksy $h k l$, tzn. wszystkie są parzyste albo nieparzyste. Monowarstwa supersieci wzdłuż kierunku [100] daje dodatkowe refleksy $h k l+1$ pomiędzy dwoma sąsiednimi refleksami Bragga: $h k l$ i $h k l+2$. Uporządkowanie struktury w cienkich epitaksjalnych warstwach $Al_xGa_{1-x}As$, w szerokim zakresie składów, jest niewielkie. Stopień uporządkowania struktury S określa się zgodnie z równaniem 8 [13]:

$$S = r_{Al} + r_{Ga} - 1 \quad (8)$$

gdzie: r_{Al} , r_{Ga} - część węzłów sieci krystalicznej stopu $Al_xGa_{1-x}As$ obsadzonych przez atomy Al i Ga w sposób uporządkowany.

W strukturze idealnej (całkowicie uporządkowanej) parametr $S=1$, natomiast dla obsadzeń węzłowych atomów Ga i Al zupełnie przypadkowych $S=0$. Uporządkowanie typu CuAu-I, występujące w stopach $Al_xGa_{1-x}As$ ma symetrię $P\bar{4}m2$ i opiera się na tetragonalnej komórce elementarnej, zawierającej 2 atomy Al, 2 atomy Ga i 4 atomy As. Intensywność refleksów od nadstruktury jest proporcjonalna do parametru S^2 , chociaż występują pewne wahania tej intensywności związane z:

- wielokrotnym rozproszeniem wiązki elektronowej,
- obecnością defektów strukturalnych np. domen antyfazowych.

Najwyższy stopień uporządkowania występuje w stopach $Al_xGa_{1-x}As$, osadzonych epitaksjalnie na podłożach z GaAs, dla składów z $x < 0,3$ [13].

2.3.1.6. Uporządkowanie struktury stopów $Al_xGa_{1-x}As$ a kinetyka wzrostu.

Osadzanie struktury uporządkowanej warstw $Al_xGa_{1-x}As$ na podłożach z GaAs, w zakresie składów $0,15 < x < 0,80$ i dla temperatur wzrostu w zakresie $600 \div 800^\circ C$, można otrzymać między innymi metodą MOVPE. Wzrost tych stopów w technice MBE na podłożach GaAs o orientacji krystalograficznej (110) jest całkowicie niestabilny, a na podłożach o orientacji (100) nie obserwuje się w ogóle wzrostu struktury uporządkowanej. Wpływ parametrów wzrostu na stopień uporządkowania struktury warstw $Al_xGa_{1-x}As$, otrzymanych techniką MOVPE przedstawiono w tabelach 4 i 5, porównując intensywność refleksów od nadstruktury.

Tabela 4. Intensywność refleksów Bragga z dyfrakcji elektronów od nadstruktury, występującej w cienkich warstwach $Al_xGa_{1-x}As$, osadzanych na podłożach z GaAs techniką MOVPE dla związków źródłowych: TMGa, TMAI, AsH_3 [13].

orientacja podłoża	x	temperatura wzrostu [$^\circ C$]			
		600	650	700	800
(110)	0,25	—	słaba	—	—
	0,50	słaba	słaba	średnia	słaba
	0,75	słaba	średnia	mocna	słaba
(100)	0,25	—	—	słaba	—
	0,75	—	—	—	słaba

Tabela 5. Intensywność refleksów od nadstruktury w cienkich warstwach $Al_xGa_{1-x}As$, osadzonych na podłożach GaAs w technice MOVPE ze związków źródłowych: TMAI, TEGa, AsH₃ [13].

orientacja podłoża	x	temperatura wzrostu [°C]			
		600	650	700	800
(110)	0,15	średnio mocna	średnia	średnia	bardzo słaba
	0,30	średnio mocna	średnia	średnia	bardzo słaba
	0,60	średnia	średnio mocna	średnia	bardzo słaba
	0,80	bardzo słaba	bardzo słaba	średnia	bardzo słaba
(100)	0,15	—	—	bardzo słaba	—
	0,30	—	—	—	średnia

Analizując dane z tabeli 4 i 5 można zauważyć, że najbardziej uporządkowaną strukturę warstw $Al_xGa_{1-x}As$ otrzymano dla:

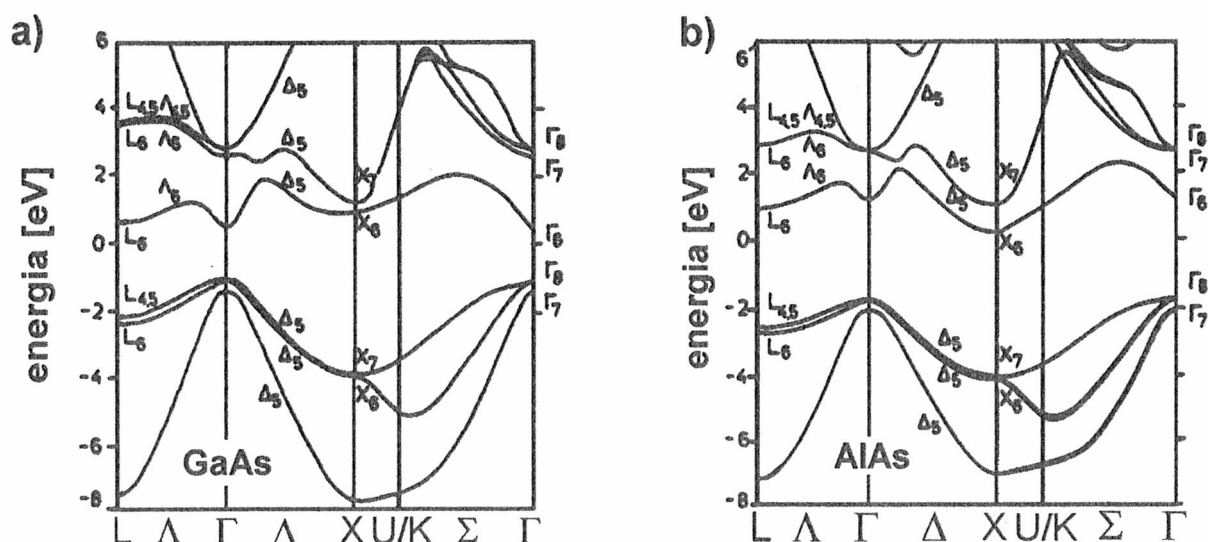
- podłoży o orientacji (110) (większa ruchliwość powierzchniowa atomów i cząsteczek na tej płaszczyźnie w porównaniu z powierzchnią (100)),
- temperatury wzrostu 700°C i wyższych zawartości Al dla związków źródłowych: TMAI, TMGa, AsH₃,
- temperatur wzrostu 600 i 650°C i niższych zawartości Al dla związków źródłowych: TMAI, TEGa, AsH₃.

Po odkryciu uporządkowania dalekiego zasięgu w stopach $Al_xGa_{1-x}As$, w wielu potrójnych związkach AIIIBV ujawniono uporządkowanie typu CuPt z monowarstwą supersieci wzdłuż kierunku [111]. Natomiast uporządkowanie typu CuAu-I odkryto, poza stopami $Al_xGa_{1-x}As$, także w roztworach $GaAs_{1-x}Sb_x$ i $In_xGa_{1-x}As$.

Elektryczne i optyczne właściwości uporządkowanych stopów $Al_xGa_{1-x}As$ nadal są przedmiotem badań naukowych. Występowanie nadstruktury może wpłynąć na powiększenie przerwy energetycznej tych stopów oraz podwyższenie ruchliwości nośników ładunku.

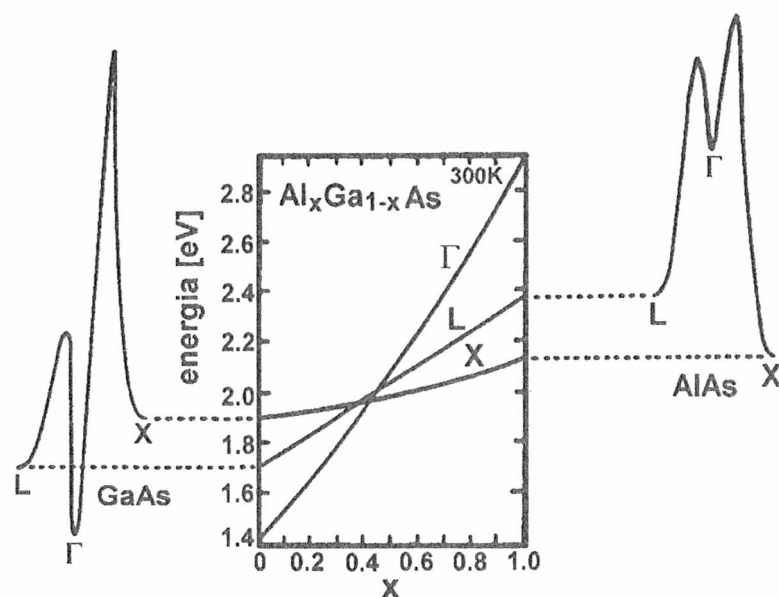
2.3.2. Parametry struktury pasmowej.

Dla kryształów o strukturze blendy cynkowej pierwsza strefa Brillouina jest czternastościanem. Na rys. 2.6 przedstawiono strukturę pasmową GaAs i AlAs [16]. Arsenek galu jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej. Minimum pasma przewodnictwa i maksimum pasma walencyjnego znajdują się w punkcie Γ strefy Brillouina. Następne minima pasma przewodnictwa, występujące w punktach L i X, wpływają na właściwości optyczne i transport nośników ładunku. Arsenek aluminium ma



Rys. 2.6. Struktura pasmowa: a) GaAs; b) AlAs [16].

skośną strukturę pasmową podobną do AlP i GaP. Minimum pasma przewodnictwa występuje w punkcie X strefy Brillouina. Potrójny roztwór $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej dla składów $x \leq 0,45$ [24]. Przy wyższych zawartościach Al w stopie, związek charakteryzuje się skośną strukturą pasmową z minimum pasma przewodnictwa w punkcie X strefy Brillouina.



Rys. 2.7. Zmiana szerokości przerwy energetycznej dla dolin Γ , X i L pasma przewodnictwa w potrójnych stopach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w zależności od ich składu chemicznego (x) [16].

Transport nośników ładunku w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o n typie przewodnictwa i składzie $x \approx 0,45$ jest określony obecnością elektronów we wszystkich trzech dolinach pasma przewodnictwa (Γ , X, L). Często w literaturze zjawisko takie określane jest mianem przewodnictwa wielodolinowego (z ang. *multivalley conduction*). Na rys. 2.7 przedstawiono zależność szerokości przerwy energetycznej stopów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w punktach Γ , X, L od

ich składu chemicznego [16]. W tabeli 6 zestawiono natomiast podstawowe parametry struktury elektronowej związków: GaAs, AlAs i $Al_xGa_{1-x}As$.

Tabela 6. Parametry struktury elektronowej związków półprzewodnikowych: GaAs, AlAs, $Al_xGa_{1-x}As$ [14].

parametr półprzewodnik	parametry struktury elektronowej			typ struktury pasmowej
	szerokośćprzerwy energetycznej [eV] w T=300K			
	Γ	X	L	
GaAs	1,42	1,86	1,72	prosta
AlAs	2,95	2,16	2,93	skośna
Al _x Ga _{1-x} As	1,42+1,247•x dla 0≤x≤0,45 1,42+1,247•x+1,147•(x-0,45) ² dla 0,45<x≤1	1,9+0,125•x +0,143•x ²	1,708+0,642•x	prosta dla x≤0,45 skośna dla x>0,45

2.3.3. Wiązania chemiczne w stopach $Al_xGa_{1-x}As$.

W strukturach diamentopodobnych, składających się z różnych pierwiastków, nie mogą występować "czysto" kowalencyjne wiązania. Ze względu na różne elektroujemności pierwiastków tworzących dany związek pojawia się składowa jonowa wiązania chemicznego. Procentowy udział wiązania jonowego związków podwójnych można obliczyć z doświadczalnego wzoru Paulinga [10]:

$$p = 16 \cdot |x_A - x_B| + 3,5 \cdot |x_A - x_B|^2 \quad (9)$$

gdzie: p - procentowy udział wiązania jonowego,

x_A i x_B - wartości elektroujemności odpowiednio atomu A i B.

Różnica elektroujemności pomiędzy Ga i As jest mniejsza (0,4) niż między Al i As (0,5). Stąd w roztworach potrójnych $Al_xGa_{1-x}As$ będzie rosła składowa jonowa wiązania chemicznego wraz ze wzrostem zawartości glinu. Procentowy udział wiązania jonowego w binarnych związkach GaAs i AlAs, określony z równania (9), wynosi odpowiednio 6,96 i 8,88%.

2.3.4. Parametry związane z transportem.

Dla stopów $Al_xGa_{1-x}As$ o składzie bliskim granicy przejścia z prostej struktury pasmowej do skośnej ($x \approx 0,45$), nośniki ładunku są rozdzielone pomiędzy trzema dolinami pasma przewodnictwa (Γ , X, L).

Koncentracja hallowska tych nośników będzie zależała od:

- struktury pasma przewodnictwa,

- ruchliwości nośników w różnych dolinach w/w pasma,
- wartości stosowanego w pomiarach pola magnetycznego (dla bardzo wysokich pól będzie zmierzała do wartości rzeczywistej).

Obliczenia bazujące na modelu "wielodolinowym" prowadzone dla temperatury pokojowej dla niskich wartości pól magnetycznych wykazują, że stosunek rzeczywistej koncentracji elektronów do koncentracji hallowskiej jest większy od 1 dla zawartości glinu w stopie z zakresu $0,31 < x < 0,56$ i rośnie do maksymalnej wartości ok. 4 dla $x \approx 0,45$ [15].

Podstawowe parametry związane z transportem nośników dla związków półprzewodnikowych GaAs, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ i AlAs przedstawiono w tabeli 7 [9,14,15,18].

2.3.5. Parametry optyczne i inne właściwości fizyczne.

Podstawowe parametry optyczne i inne wybrane właściwości fizyczne związków półprzewodnikowych GaAs, AlAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ przedstawiono w tabeli 8 i 9 [9,14,17].

Tabela 8. Podstawowe parametry optyczne związków półprzewodnikowych GaAs, AlAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [9,14,17].

parametry	parametry optyczne			
	przenikalność dielektryczna		współczynnik załamania	
półprzewodnik	$\varepsilon(0)$	$\varepsilon(\infty)$	$n = f(T)$	$n = f(h\nu)$
GaAs	$12,4 \cdot (1 + 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot T)$	$10,6 \cdot (1 + 9 \cdot 10^{-5} \cdot T)$	$3,25 \cdot (1 + 4,5 \cdot 10^{-5} \cdot T)$	$1,26 \div 5,05$ (0,5÷6)eV $n^2 = 7,1 + 3,78 \cdot (1 - 0,18 \cdot (h\nu)^2)$ (0,3 ÷ 1,4)eV
AlAs	10,06(4)	8,16(2)	—	$1,25 \div 5,23$ (0,5 ÷ 5,6)eV
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	13,18 - 3,12·x	10,89 - 2,73·x	—	$1,25 \div 5,23$ (0,5÷6)eV

Tabela 9. Wybrane właściwości fizyczne związków półprzewodnikowych GaAs, AlAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [9,14,17].

parametr	gęstość	wsp. rozszerz. termicznej	temperatura topnienia	moduł Younga
	[g/cm ³]	[K ⁻¹]·10 ⁻⁶	T_m [K]	[dyn/cm ²]·10 ¹¹
GaAs	5,3176(3) [298,15K]	6,86(13) [T=297,15K]	1513	8,53
AlAs	3,76	5,2 [T=300K]	2013	8,35
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	5,36-1,6·x	6,4-1,2·x	$1511-58 \cdot x + 560 \cdot x^2$ (linia solidusa) $1511+1082 \cdot x - 580 \cdot x^2$ (linia liquidusa)	8,53 - 0,18·x

parametry związek półprzewodnikowy	parametry związane z transportem ładunku						
	n_i	ρ	$\mu_{H,n}$	$\mu_{H,p}$	masa efektywna		przewodność cieplna
	$[cm^{-3}]$	$[\Omega cm]$	$[cm^2/Vs]$	$[cm^2/Vs]$	m_{effn}/m_o	m_h/m_o	$[W/Kcm]$
GaAs	$2,1 \cdot 10^6$ T=300K	$10^5 \div 10^9$	9200 T=300K warstwa epitaksjalna	400÷500 T=300K	0,063 $[\Gamma]$ T=300K 0,067 T=0K $[\Gamma]$	0,50 $[m_{hh}]$ T=300K 0,076 $[m_{lh}]$ T=300K	0,455 [T=300K] zależy od rodzaju domieszki
AlAs	zależy od stosow. związków metaloorga- nicznych	$10^{-2} \div 10$	300 T=300K	200 T=300K	1,1 $[X]$ 1,9 $[L]$ 0,15 $[\Gamma]$	0,409 $[m_{hh}]$ w pł. II $[100]$ 0,153 $[m_{lh}]$ w pł. II $[100]$	0,227
$Ga_{1-x}Al_xAs$		-	3000÷5000 $0 < x < 0,3$ 100÷400 T=300K	70÷200	0,066+0,088x $[\Gamma]$ 0,55+0,12x $[L]$ 0,55+0,076x dla x =0,45 0,85+0,07x $[X]$	0,50+0,091x 0,076+0,085x	$(2,27+28,83x-30x^2)^{-1}$

Tabela 7. Podstawowe parametry związane z transportem dla związków półprzewodnikowych GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ i AlAs [9,14,15,18].

2.4. Praktyczne zastosowania heterostruktur półprzewodnikowych $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$.

Podstawowym obszarem zastosowania heterozłączy są optoelektroniczne przyrządy półprzewodnikowe. Należą do nich przede wszystkim lasery heterozłączowe, fotodetektory, diody elektroluminescencyjne, przetworniki obrazu, energii słonecznej oraz układy optoelektroniki scalonej. Heterozłącza są także stosowane w konstrukcjach innych przyrządów półprzewodnikowych jak tranzystory, czujniki naprężeń czy układy przełączające.

Poniżej przedstawiono podstawowe obszary praktycznych zastosowań heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As$, zwracając szczególną uwagę na konkretne konstrukcje przyrządowe.

Technika mikrofalowa

2.4.1. Bipolarne tranzystory heterozłączowe HBTs (Heterojunction Bipolar Transistors).

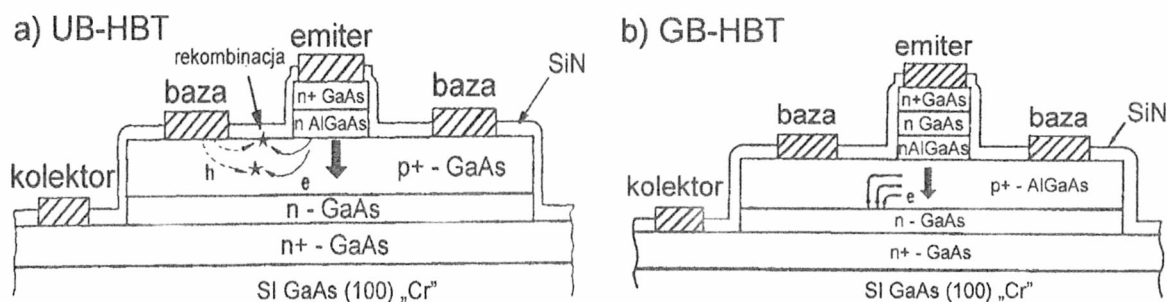
a) zalety:

- wysokie wzmocnienie prądowe,
- mała wewnętrzna rezystancja bazy,
- bardzo wysoka częstotliwość graniczna.

b) wady:

- obniżenie wzmocnienia prądowego wraz ze zmniejszaniem wymiarów tranzystora (podstawowa wada tranzystora HBT).

Na rys. 2.8 przedstawiono dwie konstrukcje bipolarnego tranzystora heterozłączowego: tranzystor z jednorodną bazą UB-HBT (Uniform Base Heterojunction Bipolar Transistor - rys. 2.8a [19]) i jego udoskonaloną wersję GB-HBT (Graded Base Heterojunction Bipolar Transistor - rys. 2.8b [21]), w której materiał bazy z GaAs

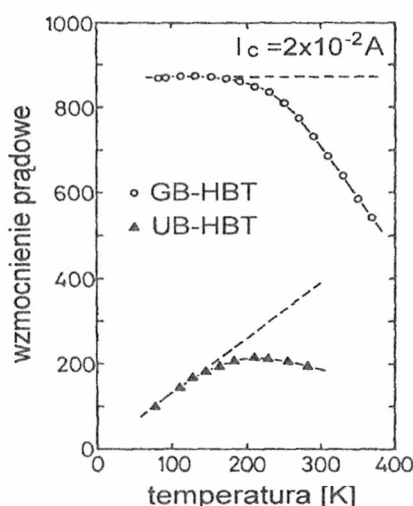


Rys.2.8. Konstrukcje bipolarnych tranzystorów heterozłączowych (technika MBE): a) UB-HBT; b) GB-HBT.

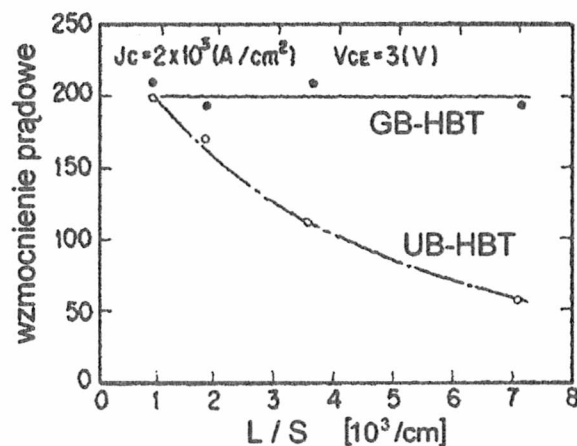
zastąpiono związkiem potrójnym $Al_xGa_{1-x}As$ o modulowanej szerokości przerwy energetycznej. Zastosowanie w konstrukcji tranzystora GB-HBT związku półprzewodnikowego $Al_xGa_{1-x}As$ o modulowanej szerokości przerwy energetycznej powoduje powstanie w obszarze bazy wbudowanego pola elektrycznego o dużym natężeniu. W przedstawionej strukturze na rys. 2.8b, przy liniowej zmianie zawartości aluminium w stopie $Al_xGa_{1-x}As$ w zakresie od 0,1 do 0 w bazie o grubości $0,1 \mu m$, wartość natężenia tego pola wynosi aż $12 kV/cm$. Występowanie w obszarze bazy tak silnego wbudowanego pola elektrycznego w znacznym stopniu ogranicza prąd rekombinacyjny, zwiększając znacznie wartość wzmocnienia prądowego.

Inne korzyści wynikające z konstrukcji tranzystora GB-HBT to m. in.:

- niezależność wzmocnienia prądowego od temperatury poniżej 150K (rys. 2.9 [20]),
- brak wpływu wymiarów emitera na wartość wzmocnienia prądowego dla gęstości prądu kolektorowego $j_c > 10^2 A/cm^2$ (rys. 2.10 [21]).



Rys. 2.9. Zależność wzmocnienia prądowego dla GB-HBT i UB-HBT przy $I_c = 2 \cdot 10^{-2} A$.



Rys. 2.10. Zależność wzmocnienia prądowego od wymiarów złącza baza-emiter dla GB-HBT i UB-HBT (L/S - stosunek obwodu emitera do jego powierzchni).

2.4.2. Tranzystory polowe FETs (Field-Effect Transistors).

2.4.2.1. Tranzystor polowy MESFET (Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor).

Tranzystory polowe MESFET ze złączem metal-półprzewodnik są powszechnie stosowane w układach mikrofalowych. Częstotliwość pracy tych tranzystorów zależy głównie od zastosowanego półprzewodnika, geometrii i możliwości wytwarzania bardzo małych obszarów czynnych. Ważnym parametrem jest także współczynnik szumów, który można zmniejszyć poprzez maksymalną redukcję rezystancji pasożytniczych i zwiększenie

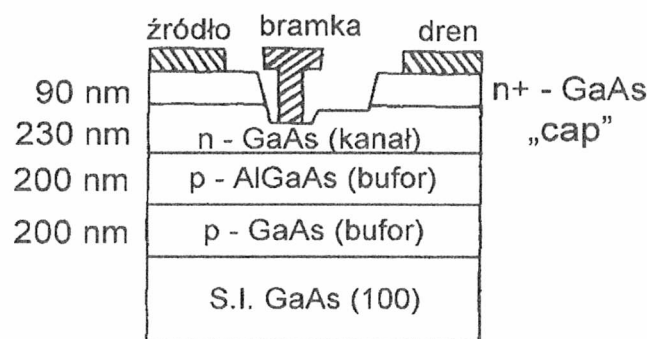
częstotliwości granicznej. Klasyczna struktura, przeznaczona do konstrukcji tranzystora MESFET, wytwarzana na bazie arsenku galu, składa się z dwóch warstw epitaksjalnych (bufora i kanału typu n), osadzonych na półizolacyjnym podłożu z GaAs.

Warstwa buforowa spełnia dwie zasadnicze funkcje:

- zwiększa ruchliwość elektronów w warstwie aktywnej przez zmniejszenie dyfuzji domieszek z podłoża do tej warstwy oraz poprzez ograniczenie wpływu defektów strukturalnych, powstających na granicy podłoża/warstwa,
- poprawia doskonałość strukturalną warstwy aktywnej.

Poniżej przedstawiono udoskonalone konstrukcje tranzystora MESFET, w których zamiast jednego materiału półprzewodnikowego zastosowano heterostrukturę $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$. Na rys. 2.11 [22] przedstawiono schemat i podstawowe parametry konstrukcyjne tranzystora MESFET, wykonanego w technologii MOVPE, w którym warstwę buforową GaAs zastąpiono warstwą $Al_xGa_{1-x}As$. Główne korzyści wynikające z tej zamiany to:

- zwiększenie stabilności napięcia progowego,
- wysoka ruchliwość hallowska elektronów ($4000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ dla koncentracji nośników w kanale $3,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i zawartości Al w warstwie buforowej $x = 0,8$; $T=300\text{K}$),
- niezależność ruchliwości elektronów w kanale od składu warstwy buforowej $Al_xGa_{1-x}As$ w zakresie $0 < x \leq 0,8$.



Rys. 2.11. Konstrukcja tranzystora MESFET z warstwą buforową $Al_xGa_{1-x}As$ (technika MOVPE) [22].

Niekorzystnym zjawiskiem jakie może wystąpić w wyniku zastosowania warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ jest pojawienie się pętli histerezy w charakterystykach prądowo-napięciowych tranzystora MESFET. Wynika to prawdopodobnie z obecności tlenu w epitaksjalnych warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ (szczególnie dla wysokich zawartości Al w stopie), który tworzy w nich głębokie poziomy akceptoropodobne (rozd. 3.3.2).

2.4.2.2. Tranzystor polowy HEMT (High Electron Mobility Transistor).

Tranzystor polowy HEMT z podwyższoną ruchliwością elektronów, zwany jest także tranzystorem polowym z modulacyjnie domieszkowaną heterostrukturą MODFET (MOdulation-Doped FET). Stanowi on najpopularniejszą wersję klasycznego MESFET-a, w którym elektrony, odizolowane od zjonizowanych domieszek donorowych, zlokalizowane są w postaci dwuwymiarowego gazu elektronowego 2-DEG (2-Dimensional Electron Gas) w studni potencjałowej, utworzonej na granicy warstw $n-Al_xGa_{1-x}As-GaAs$. Elektrony te, poruszając się w materiale niedomieszkowanym ($GaAs$), osiągają bardzo wysokie ruchliwości w porównaniu z klasycznym MESFET-em ($8000 \div 10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ w $T=300\text{K}$). W celu lepszego odizolowania elektronów od rozpraszających centrów zjonizowanych domieszek donorowych, w wielu konstrukcjach tranzystora HEMT stosuje się dodatkowo cienką ($k \cdot 10 \text{ \AA}$), niedomieszkowaną warstwę separującą $Al_xGa_{1-x}As$ (z ang. *spacer layer*) pomiędzy warstwą $n-Al_xGa_{1-x}As$ i niedomieszkowaną warstwą $GaAs$.

Główne zalety tranzystora HEMT w porównaniu z klasycznym MESFET-em to:

- wysoka ruchliwość elektronów i duża transkonduktancja ($g_m = 250 \div 500 \text{ mS/mm}$),
- duża prędkość nasycania prądu drenu,
- mały współczynnik szumów i niewielki stopień rozpraszania mocy w układach logicznych.

Dzięki powyższym cechom tranzystory HEMT znalazły powszechne zastosowanie w bardzo szybkich układach cyfrowych i analogowych, wzmacniaczach o niskim poziomie szumów oraz oscylatorach mikrofalowych. Należy jednak zaznaczyć, że występowanie domieszkowanej warstwy $n-Al_xGa_{1-x}As$ w konstrukcji tranzystora HEMT jest przyczyną pewnych ograniczeń, wywołanych obecnością centrów DX (omówione dokładniej w rozdz. 3.4.3). Należą do nich:

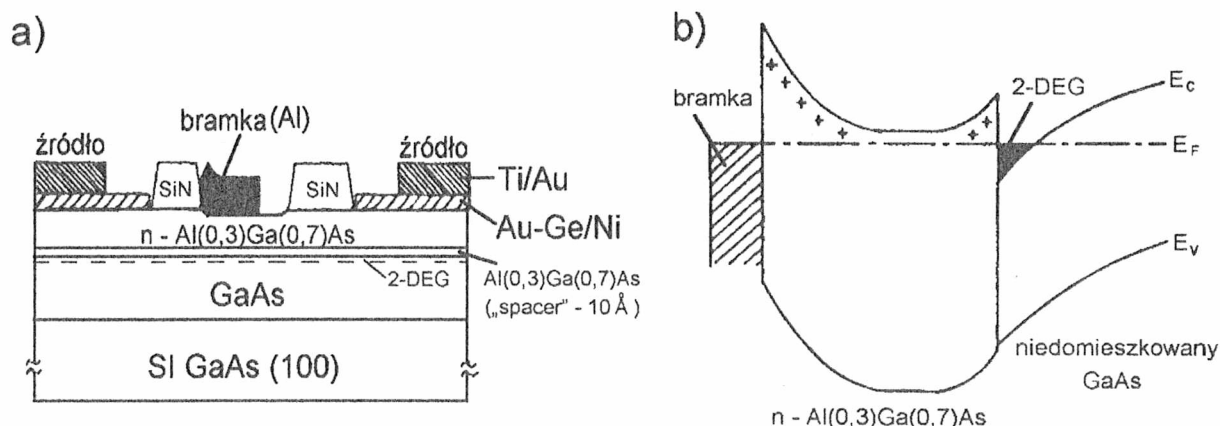
- fluktuacje napięcia progowego z temperaturą,
- wartość napięcia progowego zależna od oświetlenia w zakresie niższych temperatur (występowanie pozostałości fotoelektrycznej - PPC: Persistent PhotoConductivity).

Ilość centrów i ich niekorzystny wpływ na pracę tranzystora HEMT można zredukować przez:

- zmniejszenie grubości domieszkowanej warstwy $n-Al_xGa_{1-x}As$ do $150 \text{ \AA}$ [24],
- zastąpienie powszechnie stosowanej domieszki krzemowej selenem (Se tworzy płytsze poziomy DX w porównaniu z Si) [25],

- wzrost temperatury procesu epitaksjalnego osadzania warstwy $n-Al_xGa_{1-x}As$ [24,26].

Na rys. 2.12a,b przedstawiono konstrukcję i model pasmowy klasycznego tranzystora HEMT o niskim poziomie szumów, wykonanego w technologii MOVPE [23]. W tabeli 9 zestawiono natomiast jego podstawowe parametry przyrządowe.



Rys. 2.12. Tranzystor HEMT wykonany w technice MOVPE: a) konstrukcja; b) model pasmowy[23].

Tabela 9. Podstawowe parametry tranzystora HEMT z bramką o długości $0,65\mu m$ i szerokości $200\mu m$.

μ_{2DEG}	F	B	g_{mde}
$[cm^2/V\cdot s]$	[dB]	[dB]	[mS/mm]
8030 (300 K)	1,13	10,8	280
148000 (77 K)	(f=12GHz)	(f=12GHz)	(j=120mA/mm)

gdzie: μ_{2DEG} - ruchliwość hallowska 2-DEG,

F - współczynnik szumów,

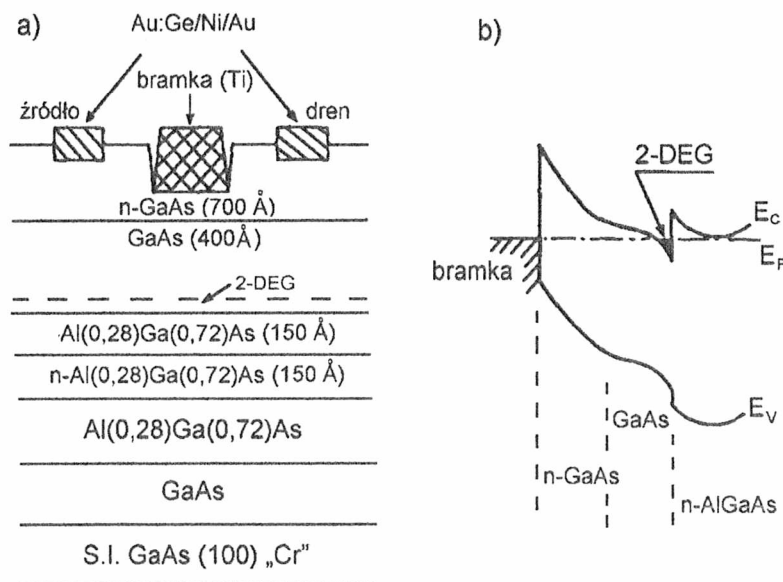
B - wzmacnienie,

g_{mde} - transkonduktancja stałoprądowa.

2.4.2.3. Tranzystor polowy I-HEMT (Inverted - Structure HEMT).

Zasadnicza różnica pomiędzy tranzystorem I-HEMT i klasycznym HEMT-em polega na odwróceniu kolejności występowania warstw, wchodzących w skład heterostruktur $n-Al_xGa_{1-x}As/GaAs$. W tranzystorze I-HEMT niedomieszkowana warstwa GaAs jest osadzona epitaksjalnie na silnie domieszkowanej warstwie $n-Al_xGa_{1-x}As$. Podstawową zaletą tranzystora I-HEMT jest fakt, że warstwa przypowierzchniowa (GaAs) nie zawiera glinu. W przypadku klasycznego tranzystora HEMT warstwa $n-Al_xGa_{1-x}As$ wymaga dodatkowego zabezpieczenia przed degradacyjnym wpływem tlenu i pary wodnej (konieczność stosowania dielektrycznych warstw pasywujących lub cienkiej warstwy epitaksjalnej GaAs). Na rys. 2.13a, b przedstawiono konstrukcję i model pasmowy tranzystora I-HEMT, wykonanego w technice MBE [27]. Konstrukcja ta została

zastosowana w 21-stopniowym kołowym oscylatorze mikrofalowym. Podstawowe parametry tego tranzystora zestawiono w tabeli 10.



Rys. 2.13. Tranzystor I-HEMT wykonany w technice MBE: a) struktura epitaksjalna; b) model pasmowy[27].

Tabela 10. Parametry tranzystora I-HEMT z bramką o długości $1,2\mu m$ i szerokości $12\mu m$ [27].

μ_{2DEG}	g_m	rozpraszanie mocy
$[cm^2/V \cdot s]$	$[mS/mm]$	$[\mu W/bramkę]$
71000 (bez oświetlenia)	190 (300K)	—
92000 (z oświetleniem)	250 (77K)	234

Konstrukcje tranzystora I-HEMT, stale doskonalone, są powszechnie stosowane w bardzo szybkich układach scalonych małej mocy oraz przyrządach mikrofalowych o niskim poziomie szumów.

2.4.2.4. Tranzystor polowy PHEMT (Pseudomorphic HEMT).

W celu osiągnięcia wyższych ruchliwości nośników zastosowano w strukturze klasycznego HEMT-a strukturę naprężoną typu $Al_xGa_{1-x}As/In_yGa_{1-y}As/GaAs$, tworząc w ten sposób nowy rodzaj tranzystora polowego zwany powszechnie pseudomorficznym HEMT-em (PHEMT). Podstawą działania tego tranzystora nie jest modulacyjnie domieszkowane heterozłącze (klasyczny HEMT), ale modulacyjnie domieszkowana studnia kwantowa z $In_yGa_{1-y}As$. Na rysunku 2.14 porównano struktury epitaksjalne obu rodzajów tranzystorów [28]. Zastosowanie związku $In_yGa_{1-y}As$ jako kanału tranzystora PHEMT ma szereg zalet:

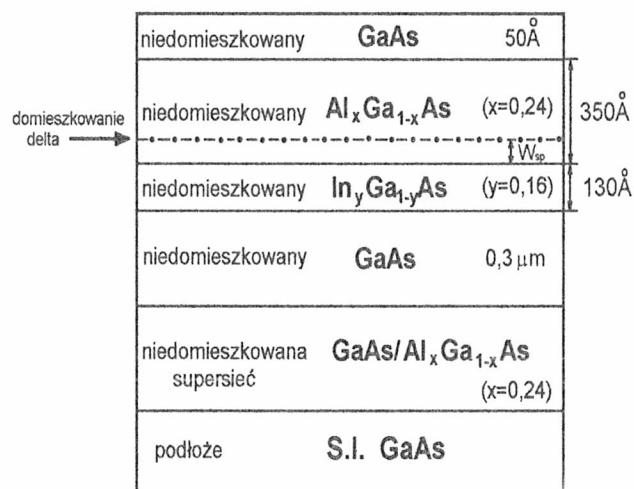
- ograniczono wpływ DX centrów w stosunku do klasycznej struktury tranzystora HEMT,

- wraz z rosnącą zawartością indu wzrasta nieciągłość struktury pasmowej i rośnie ruchliwość elektronów. W konsekwencji otrzymuje się bardzo dobrą przestrzenną lokalizację nośników w studni potencjałowej $In_yGa_{1-y}As$ czyli wysoką koncentrację 2DEG (powyżej $2 \cdot 10^{12} cm^{-2}$ [29]) i wysoką częstotliwość pracy tych tranzystorów (nawet do 400GHz [30]). Ma to szczególne znaczenie w konstrukcji szybkich układów mocy.

Główną zaletą tranzystorów PHEMT wykonanych na podłożach z GaAs jest wzrost efektu nieciągłości pasma przewodnictwa. Nie można natomiast uzyskać wzrostu ruchliwości nośników ze względu na duże niedopasowanie parametrów sieciowych związków InAs i GaAs. Zawartość indu w warstwie $In_yGa_{1-y}As$ jest w tym przypadku zbyt mała (najczęściej wynosi 22%), natomiast grubość nie może przekroczyć wartości krytycznej (dla danego składu), powyżej której następuje całkowita relaksacja naprężeń przez generację dyslokacji niedopasowania. Powstanie tego rodzaju defektów drastycznie pogarsza jakość takiej warstwy. Znaczącą poprawę ruchliwości i wzrost częstotliwości pracy tranzystorów PHEMT otrzymuje się dla struktur osadzanych na podłożach z InP. W celu zmniejszenia dyfuzji atomów domieszki do warstwy czynnej $In_yGa_{1-y}As$ tranzystorów PHEMT, stosuje się często planarne domieszkowanie warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ (tzw. domieszkowanie typu delta, z ang. δ doping) [30, 31]. Polega ono na domieszkowaniu (najczęściej krzemem) warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ w zawężonym obszarze, w odległości $W_{sp}=3 \div 10 nm$ (rys. 2.15) od warstwy $In_yGa_{1-y}As$ [30, 31]. Szerokość połowkowa profili rozkładów tak wprowadzonej domieszki $FWHM_{C-V}$ (pomiary C-V) jest najmniejsza dla struktur

klasyczny HEMT	pseudomorficzny PHEMT
500 Å GaAs $1,5E18$	500 Å GaAs $N_D = 3E18$
230 Å GaAlAs 28%	230 Å GaAlAs 22%
250 Å GaAlAs 28% $N_D = 1,8E18$	250 Å GaAlAs 22% $N_D = 2E18$
20 Å GaAlAs 28%	30 Å GaAlAs 22%
5000 Å GaAs	100 Å GaInAs 20%
	3500 Å GaAs
podłoże	podłoże

Rys. 2.14. Porównanie struktur epitaksjalnych klasycznego i pseudomorficznego HEMT-a (technika MOVPE) [28].



Rys. 2.15. Struktura epitaksjalna pseudomorficznego HEMT-a z planarnym domieszkowaniem warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ typu delta (technika MOVPE) [31].

otrzymanych techniką MBE, chociaż metodą MOVPE można także otrzymać wąskie profile tych rozkładów ($\text{FWHM}_{\text{C-V}} = 32 \div 39 \text{ \AA}$) [31]. Na rys. 2.15 przedstawiono strukturę epitaksjalną tranzystora PHEMT, wykonaną w technologii MOVPE, w której zastosowano metodę planarnego domieszkowania warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [31].

2.4.3. Heterozłączowy tranzystor polowy z izolowaną bramką MIS-HFET (Metal-Insulator-Semiconductor-Heterostructure FET).

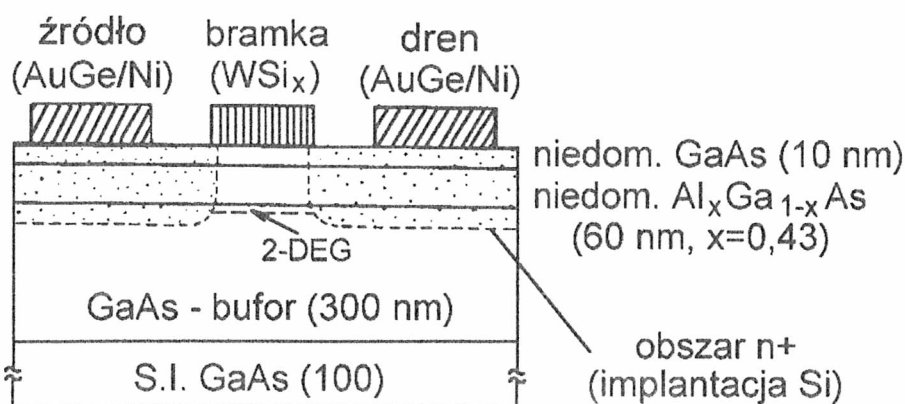
Opisane wcześniej tranzystory HEMT, pomimo szeregu zalet, napotykają na pewne trudności, szczególnie przy zastosowaniu w układach scalonych LSI (Large Scale Integration). Należą do nich:

- konieczność precyzyjnej kontroli grubości i koncentracji domieszek w procesie osadzania warstwy $\text{n-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, w celu otrzymania wymaganego, stabilnego napięcia progowego,
- silna zależność napięcia progowego od temperatury i oświetlenia.

Powyższe problemy zostały wyeliminowane w tranzystorze MIS-HFET, w którym warstwa $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, w porównaniu do struktury klasycznego tranzystora HEMT, nie jest domieszkowana.

2.4.3.1. Tranzystor MIS-HFET z kanałem typu n.

Na rys. 2.16 przedstawiono strukturę i podstawowe parametry konstrukcyjne tranzystora MIS-HFET z kanałem typu n, wykonanego w technologii MBE (długość bramki $1,5 \mu\text{m}$, szerokość $20 \mu\text{m}$) [32]. Podstawowe zalety tego tranzystora w porównaniu

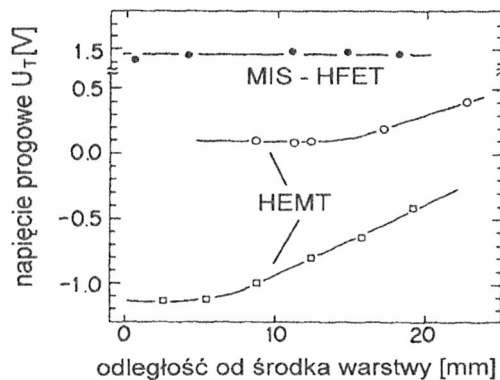


Rys. 2.16. Struktura i podstawowe parametry materiałowe tranzystora MIS-HFET z kanałem typu n (technika MBE)[32].

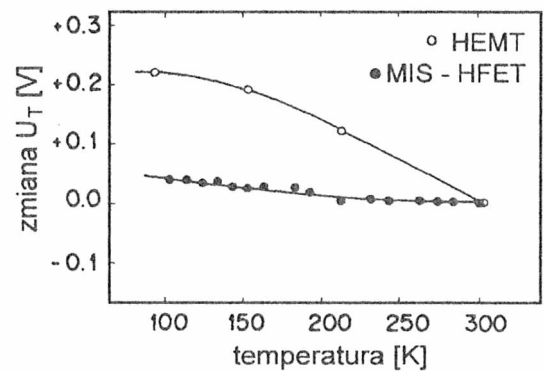
z klasycznym tranzystorem HEMT, wykonanym na tym samym stanowisku technologicznym MBE, to:

- mała zależność napięcia progowego od parametrów warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ (rys. 2.17). Zmiany tego napięcia (ΔU_T) wraz ze wzrostem odległości od środka warstwy do jej krawędzi wynoszą odpowiednio: $\pm 0,05V$ dla tranzystora MIS-HFET; $\pm 0,15 \div \pm 0,4V$ dla tranzystora HEMT),
- niewielka czułość napięcia progowego na zmiany temperatury w zakresie od $85 \div 300K$ (rys. 2.18). Zmiany $\Delta U_T = 0,05V$ dla tranzystora MIS-HFET, $\Delta U_T = 0,22V$ dla tranzystora HEMT).

Powyższe zalety tranzystora MIS-HFET oraz duża wartość transkonduktancji ($270mS/mm$ w $T=300K$) zadecydowały o jego szerokim zastosowaniu w układach scalonych LSI.



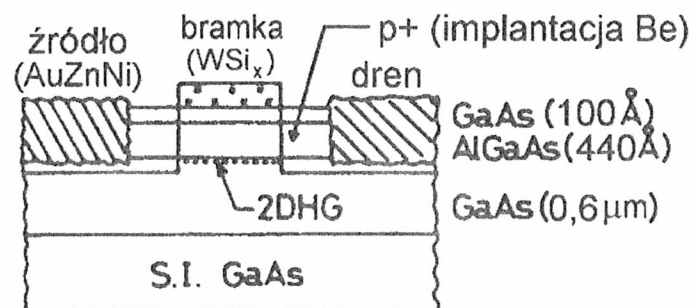
Rys. 2.17. Zależność napięcia progowego w funkcji odległości od centrum warstwy dla tranzystora MIS-HFET i HEMT (dla dwóch różnych wartości U_T) [32].



Rys. 2.18. Zależność zmian napięcia progowego od temperatury dla tranzystora MIS-HFET i HEMT [32].

2.4.3.2. Tranzystor MIS-HFET z kanałem typu p.

Na rys. 2.19 przedstawiono konstrukcję i podstawowe parametry materiałowe tranzystora MIS-HFET z kanałem typu p, pracującego w oparciu o dwuwymiarowy gaz dziurowy: 2-DHG (2-Dimensional Hole Gas) [33].



Rys. 2.19. Konstrukcja tranzystora MIS-HFET z kanałem typu p (technika MBE) [33].

Bardzo prosta konstrukcja tego tranzystora, wykonana w technologii MBE, bazuje na niedomieszkowanej heterostrukturze $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$, podobnie jak struktura tranzystora MIS-HFET z kanałem typu n. Łącząc obie konstrukcje tych tranzystorów, można otrzymać w prosty sposób komplementarne układy tranzystorów MIS-HFET, pracujące jednocześnie w oparciu o dwuwymiarowy gaz elektronowy i prąd dziurowy. Maksymalne wartości transkonduktancji dla tranzystora MIS-HFET z kanałem typu p i bramką o długości $1\mu m$ wynoszą odpowiednio 17 i 40 mS/mm dla temperatury 300 i 77 K.

Optoelektronika

Podstawowym obszarem zastosowań heterozłączy są optoelektroniczne przyrządy półprzewodnikowe. Należą do nich lasery heterozłączowe, fotodetektory, przetworniki obrazu i energii słonecznej oraz układy optoelektroniki zintegrowanej. Rozwój współczesnych przyrządów półprzewodnikowych zmierza w kierunku integracji układów optycznych i elektronicznych. W ich konstrukcjach wykorzystuje się powszechnie struktury o obniżonej wymiarowości, najczęściej są to układy wielokrotnych studni kwantowych i supersieci heterozłączowych.

Poniżej omówiono najciekawsze konstrukcje przyrządów optoelektronicznych, w których zastosowano heterostrukture $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$. Najwięcej miejsca poświęcono laserom heterozłączowym, które stanowią najbardziej optymalne źródła światła dla optoelektroniki zintegrowanej.

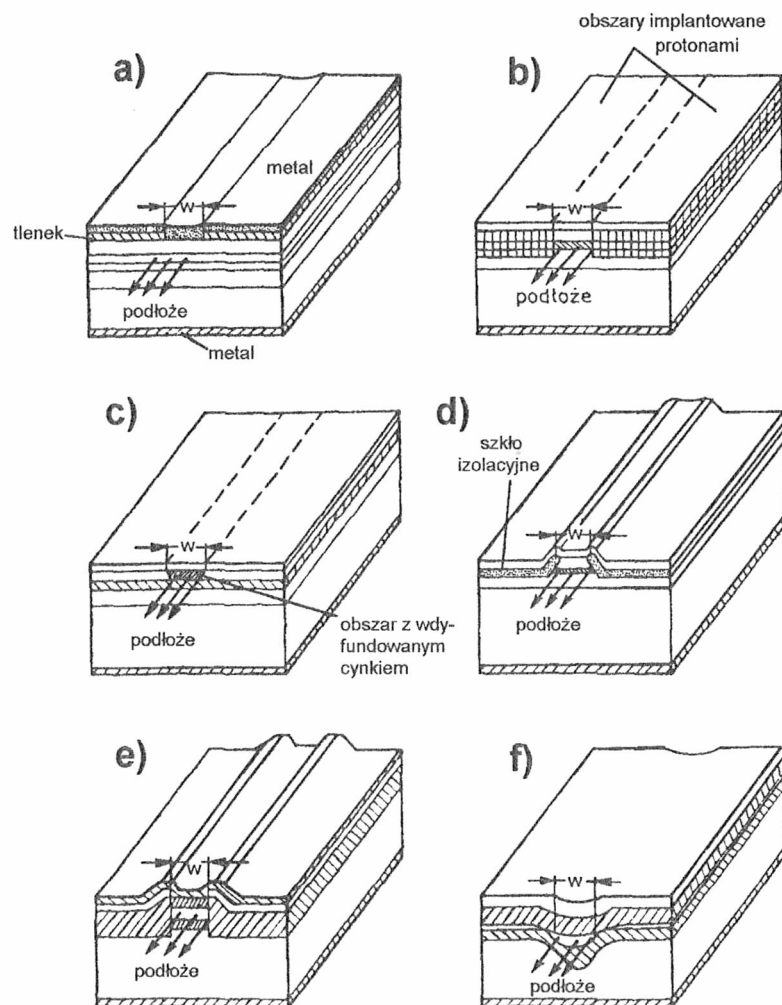
2.4.4. Lasery heterozłączowe.

2.4.4.1. Lasery paskowe z rezonatorem Fabry'ego-Perota (FP).

Ze względu na rodzaj ograniczenia promieniowania w rezonatorze, heterozłączowe lasery paskowe dzielimy na [8]:

- lasery z samoistnym efektem falowodowym, indukowanym przez rozkład wzmocnienia lokalnego (najbardziej rozpowszechnione). Należą do nich:
 - laser z warstwą tlenkową **OIS** (**O**xide **I**nsulated **S**tripe - rys. 2.20a),
 - laser z obszarami biernymi, zdefektowanymi protonami **PBS** (**P**roton-**B**ombarded **S**tripe - rys. 2.20b),
 - laser planarny z obszarem aktywnym utworzonym przez selektywną dyfuzję cynku **PS** (**P**lanar **S**tripe - rys. 2.20c).

- lasery z wbudowanym falowodem. W laserach tego typu własności utworzonego falowodu nie zależą od pobudzenia. Dzieli się one na dwie klasy:
 - a) lasery z wbudowanym falowodem rzeczywistym, w których wykorzystuje się narzucony konstrukcyjnie rozkład efektywnego współczynnika załamania w płaszczyźnie złącza. Należą do nich:
 - laser paskowy typu mesa **HMS** (High-Mesa Stripe - rys. 2.20d),
 - laser typu paska „zagrzebanego” **BH** (Buried - Heterostructure - rys. 2.20e),
 - laser z kanałem w podłożu **IRW** (Inverted Ridge-Waveguide - rys. 2.20f).
 - b) lasery z wbudowanym falowodem wzmocnieniowym, w których korzysta się z rozkładu efektywnej stałej ekstynkcji (ekstynkcja - część urojona zespolonego współczynnika załamania).

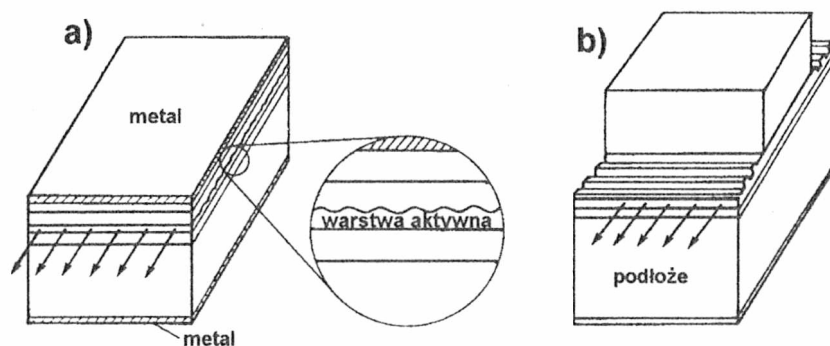


Rys 2.20. Klasyczne konstrukcje laserów paskowych z rezonatorem Fabry'ego-Perota [8]: a) laser z warstwą tlenkową **OIS**, b) laser z obszarami biernymi zdefektowanymi protonami **PBS**, c) laser planarny z obszarem aktywnym utworzonym przez selektywną dyfuzję cynku **PS**, d) laser paskowy typu mesa **HMS**, e) laser typu paska „zagrzebanego” **BH**, f) laser z kanałem w podłożu **IRW**.

2.4.4.2. Lasery o dynamicznym modzie pojedynczym (DSML: Dynamic Single Mode Laser).

W laserach tych, w odróżnieniu od laserów z rezonatorem Fabry'go-Perota (FP), źródłem rozłożonego sprzężenia zwrotnego jest periodyczne zaburzenie obszaru czynnego lub któregośkolwiek z obszarów z nim sąsiadujących. Przez odpowiedni dobór okresu periodycznego zaburzenia możliwe jest wyselekcjonowanie dowolnego pojedynczego modu podłużnego. Lasery te, dzięki wyeliminowaniu klasycznych zwierciadeł (łupane powierzchnie kryształu w rezonatorze FP), mogą być stosowane w planarnych układach optyki zintegrowanej. Dzielimy je na dwie zasadnicze grupy [8, 34]:

- lasery z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym **DFB** (Distributed Feedback Laser), w których zaburzenie występuje na całej długości warstwy czynnej tzn. pokrywa się z obszarem pompowanym (rys. 2.21a) [8],
- lasery z rozłożonymi zwierciadłami braggowskimi **DBR** (Distributed Bragg Reflector Laser), gdzie periodyczne zaburzenie występuje na obu końcach obszaru czynnego, które nie są pompowane, zastępując całkowicie klasyczne zwierciadła (rys. 2.21b) [8].

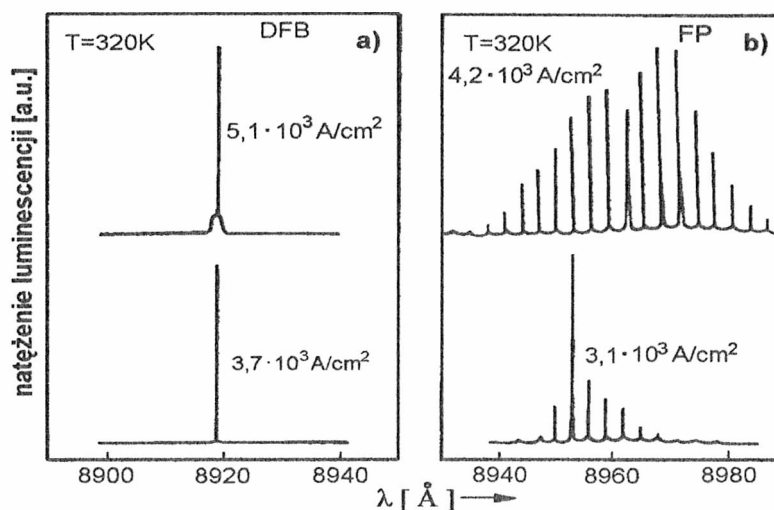


Rys. 2.21. Struktura warstwowa lasera biheterozłączowego: a) z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym; b) z rozłożonymi zwierciadłami braggowskimi.

Główne zalety laserów DSML to [8, 34]:

- większa selektywność modowa,
- łatwa integracja z planarnymi układami optycznymi,
- słaba zależność długości emitowanego promieniowania od poziomu pompowania i temperatury.

Na rys. 2.22a,b porównano charakterystyki widmowe laserów DFB i FP, wykonanych z tej samej struktury półprzewodnikowej (widoczna selektywność modowa i niezależność emitowanego promieniowania od poziomu pompowania laserów DFB).



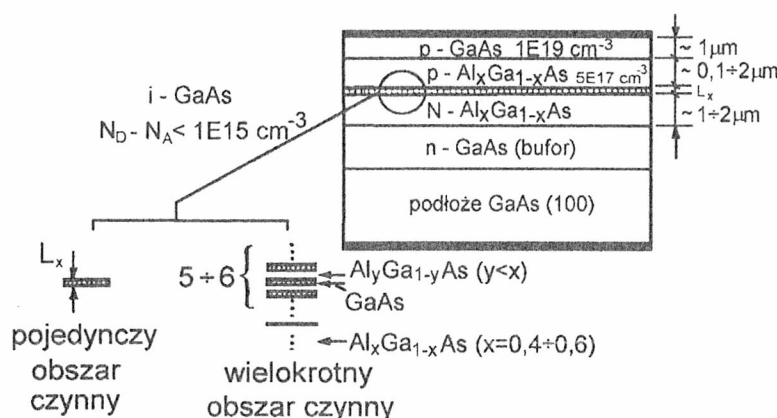
Rys. 2.22. Charakterystyki widmowe laserów paskowych: a) z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym, b) z rezonatorem Fabry'ego-Perota [8].

2.4.4.3. Lasery z kwantowym obszarem czynnym.

Kolejnym krokiem w kierunku poprawy parametrów laserów heterozłączowych było wprowadzenie do ich konstrukcji struktur o obniżonej wymiarowości. W laserach z kwantowym obszarem czynnym, obszar aktywny tworzy pojedyncza studnia kwantowa, bądź układ wielokrotnych studni kwantowych sprzężonych między sobą (struktura supersieciowa). Lasery te można podzielić na [7, 8]:

- lasery z pojedynczym obszarem czynnym SQW (Single-Quantum Well),
- lasery z wielokrotnym obszarem czynnym MQWs (Multi-Quantum Wells).

Na rys. 2.23 przedstawiono typową strukturę lasera z kwantowym obszarem czynnym [8].



Rys. 2.23. Typowa struktura lasera z kwantowym obszarem czynnym [8].

Konstrukcja laserów z kwantowym obszarem czynnym narzuca ostre wymagania w stosunku do technologii ich wykonania. Musi ona zapewniać kontrolowany wzrost bardzo cienkich (o grubości poniżej 5nm), skokowych i wolnych od defektów na

międzypowierzchniach heterostruktur. Metoda MOVPE zapewnia wytwarzanie wysokiej jakości warstw epitaksjalnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ na podłożach z GaAs o ekstremalnie małych koncentracjach defektów i ostrych granicach rozdziału ($\leq 2\text{nm}$). W laserach z pojedynczym kwantowym obszarem czynnym o grubości poniżej 10nm, uzyskanie akcji laserowej staje się utrudnione. Dla małych grubości obszaru czynnego, porównywalnych ze średnią drogą swobodną elektronów l_e (dla GaAs $l_e=6,3\text{nm}$ [8]), rozpraszanie jest nieefektywne, co uniemożliwia termalizację elektronów z wysokoenergetycznych stanów w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ do dna jamy potencjału z GaAs. Dominującym mechanizmem rozpraszania w jamie potencjału obszaru czynnego jest rozpraszanie na podłużnych fononach optycznych ($LO \approx 36\text{meV}$). Większość elektronów po przejściu do obszaru czynnego o grubości $L_x < 10\text{nm}$, zachowuje swoją energię na poziomie krawędzi pasma przewodnictwa w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Rekombinacja zachodzi pomiędzy gorącymi elektronami i zlokalizowanymi dziurami, które dzięki większej masie efektywnej i krótszej drodze swobodnej l_h ($l_h \approx 5\text{nm}$), są łatwiej zbierane przez jamę potencjału. Ponadto wysokoenergetyczne elektrony w stosunku do krawędzi pasma przewodnictwa jamy potencjału z GaAs, o energii kinetycznej większej niż 3meV, mogą przechodzić do skośnego minimum w punkcie L strefy Brillouina, nie dając wkładu do rekombinacji promienistej. Trudności związane z ograniczeniem elektronów w laserach z pojedynczym kwantowym obszarem czynnym zostały rozwiązane dzięki zastosowaniu struktury z wielokrotnym kwantowym obszarem czynnym, gdzie cienkie ($< 10\text{nm}$) warstwy z GaAs są przedzielone obszarami barierowymi z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o grubości ok. 20nm. Bariery te umożliwiają kwantowe sprzężenie (przez tunelowanie) pomiędzy poszczególnymi obszarami czynnymi. W ten sposób efektywny obszar czynny dla elektronów ulega powiększeniu, co umożliwia ich termalizację i wysoki stopień przestrzennego ograniczenia. Poziomy energetyczne (nieznacznie poszerzone na skutek sprzężenia pomiędzy poszczególnymi studniami kwantowymi) pozostają takie same jak dla pojedynczej jamy potencjału. Główne zalety laserów z kwantowym obszarem czynnym to [8]:

- wzmocnienie oddziaływania elektron-fonon, co daje możliwość uzyskania akcji laserowej z udziałem fononów,
- szeroki zakres przestrajania długości emitowanego promieniowania ($\Delta\lambda=100\text{nm}$),
- czterokrotnie silniejsze wiązanie ekscytonowe,
- słaba zależność prądu progowego I_{th} od temperatury,

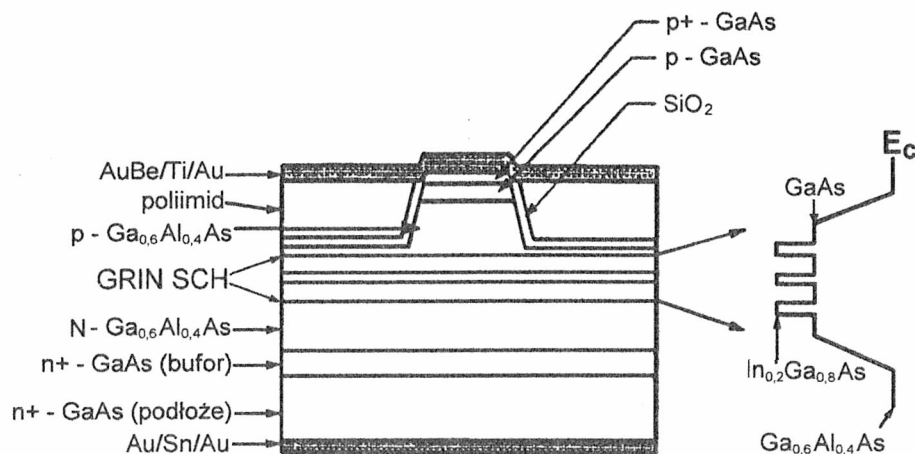
- duża zewnętrzna wydajność kwantowa (powyżej 80%),
- możliwość obniżenia prądu progowego do kilku mA.

2.4.4.4. Lasery z naprężonymi studniami kwantowymi SLQW (Strained-Layer Quantum Well).

Znaczącą poprawę parametrów użytkowych laserów z kwantowym obszarem czynnym osiągnięto przez wprowadzenie dwuosiowych naprężeń ściskających w obszarze studni kwantowych [34]. Naprężenia tego typu można uzyskać w strukturach ze studniami kwantowymi wykonanymi na bazie potrójnego związku półprzewodnikowego $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (obszar czynny), oddzielonymi obszarami barierowymi z GaAs lub $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. W takim układzie materiałowym, na skutek dużej różnicy parametrów sieciowych, obszar aktywny z $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (poniżej grubości krytycznej) ulega tetragonalnej deformacji (rozdz. 2.3.1. A) i dwuosiowemu naprężeniu ściskającemu w płaszczyźnie warstwy. Naprężenie to przesunęło pasmo dziur ciężkich, w stosunku do pasma lekkich dziur, w górę na skali energii, co pociąga za sobą zmniejszenie masy dziur ciężkich w płaszczyźnie jamy kwantowej (przy nieznaczącej modyfikacji pasma przewodnictwa). W rezultacie masy efektywne elektronów i dziur biorących udział w przejściach laserowych stają się porównywalne. Zwiększa to prawdopodobieństwo tych przejść, obniża prąd progowy, powoduje wzrost wzmocnienia różniczkowego lasera i zmniejsza szerokość linii emisyjnej. Podsumowując, podstawowe korzyści wynikające z zastosowania w laserach heterozłączowych układu naprężonych studni kwantowych to [34]:

- ograniczenie stopnia degeneracji pasma walencyjnego,
- znaczna redukcja masy efektywnej dziur ciężkich,
- obniżenie prądu progowego i wzrost wzmocnienia różniczkowego lasera,
- zmniejszenie szerokości linii emisyjnej, wzrost częstotliwości rezonansowej (pasma modulacji).

Powyżej wymienione zalety laserów SLQW decydują o ich konkurencyjności w stosunku do laserów wykonanych na bazie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Podstawowym problemem jest jednak uzyskanie dobrej jakości, wolnych od defektów, warstw naprężonych. Na rys. 2.24 przedstawiono strukturę lasera SLQW typu GRIN SCH (Graded Refractive Index–Separate Confinement Heterostructure) z rozseparowanym wzmocnieniem elektrycznym i optycznym [34].



Rys. 2.24. Laser z naprężonymi studniami kwantowymi typu GRIN SCH [34].

Zawiera ona obszar czynny z trzema studniami kwantowymi $In_{0,2}Ga_{0,8}As$ i warstwy ograniczające $Al_xGa_{1-x}As$ z gradientową zmianą składu chemicznego (liniowa zmiana parametru x od wartości 0,6 do 0).

2.4.4.5. Lasery z pionową wnęką rezonansową o emisji powierzchniowej VCSEL (Vertical-Cavity Surface Emitting Laser).

Ciekawą konstrukcję posiadają lasery z pionową wnęką rezonansową emitujące powierzchniowo (VCSEL), w których lustra (zwierciadła Bragga) usytuowane są w płaszczyznach równoległych do heterozłączy [34]. Zwierciadła tego typu stanowi epitaksjalna struktura supersieci (najczęściej typu GaAs/AlAs). Taki sposób usytuowania zwierciadeł warunkuje nie tylko emisję powierzchniową laserów VCSEL, ale także oznacza radykalne ograniczenie długości rezonatora do pojedynczych, a nawet ułamków mikrometrów. Droga na której generowane promieniowanie ulega wzmocnieniu wynosi zaledwie kilka długości fali. Działanie laserów VCSEL możliwe jest zatem dzięki dużemu wzmocnieniu optycznemu (charakterystycznemu dla struktur z kwantowym obszarem czynnym) i współczynnikom odbicia zwierciadeł Bragga bliskim 100% (w praktyce $R > 99,5\%$ [35]). Uzyskanie tak wysokich wartości współczynników odbicia narzuca bardzo ostre wymagania technologiczne wykonania w/w zwierciadeł, co uczyniło lasery VCSEL najtrudniejszymi do wytworzenia przyrządami optoelektronicznymi.

Optymalnie zaprojektowany laser VCSEL wymaga precyzyjnego zgrania trzech wielkości [35]:

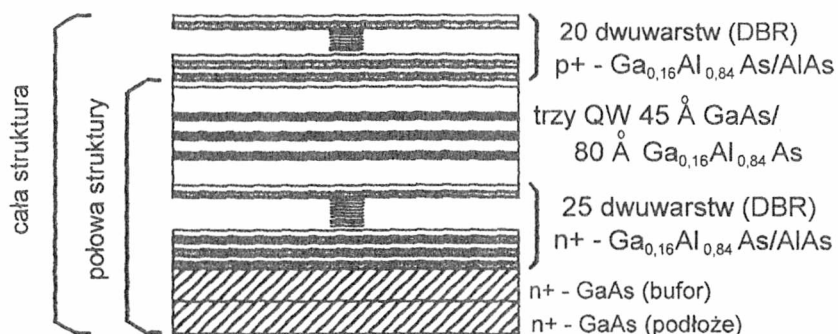
- wzmocnienia materiałowego obszaru czynnego,
- współczynnika odbicia zwierciadła braggowskiego,
- rezonansu podłużnego wnęki laserowej.

Poza tym, wszystkie wymienione wartości powyższych parametrów powinny być zgodne z założoną długością fali na której ma generować laser.

Zasadnicza różnica pomiędzy laserami krawędziowymi i laserami VCSEL polega na tym, że źle zaprojektowany laser krawędziowy zadziała (tylko na innej niż projektowana długości fali), natomiast laser VCSEL nie zadziała w ogóle. Wynika to z faktu, iż lasery krawędziowe pracują na wysokim rzędzie modu podłużnego ($n=4000\div 5000$) i odległości pomiędzy kolejnymi modami podłużnymi są niewielkie rzędu kilka angstromów. Zupełnie inna sytuacja występuje w laserach VCSEL, które ze względu na znaczną redukcję długości rezonatora, pracują jednomodowo na niskim modzie podłużnym ($n<10$) i odległości pomiędzy kolejnymi rezonansami wnęki są porównywalne z szerokością krzywej wzmocnienia i większe [34]. Podstawowe zalety laserów VCSEL to [34, 35]:

- praca na pojedynczym modzie podłużnym (nawet w warunkach dynamicznych),
- powierzchniowa emisja wiązki symetrycznej o małej rozbieżności, a więc łatwość sprzęgania w pionie z innymi układami optoelektronicznymi,
- konstrukcja przystosowana do tworzenia dwuwymiarowych matryc,
- niewielki prąd progowy dzięki zmniejszeniu obszaru czynnego (poniżej $0,05\mu m^3$),
- cały proces ich wytwarzania (łącznie z metalizacją i testowaniem pojedynczych elementów) może być przeprowadzony na płytce epitaksjalnej w technice planarnej, przed jej podziałem na indywidualne struktury, co podnosi uzysk i obniża koszty.

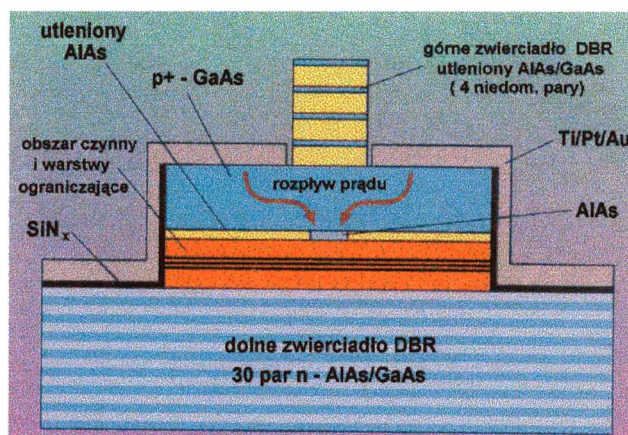
Na rys. 2.25 przedstawiono typową strukturę epitaksjalną lasera VCSEL [36].



Rys. 2.25. Typowa struktura lasera VCSEL, wykonana na bazie heterostruktury $GaAs/Al_xGa_{1-x}As/AlAs$ [36].

2.4.4.6. Lasery VCSEL z wewnętrzną aperturą prądową.

Interesującą modyfikacją technologii laserów VCSEL jest zastosowanie utleniania warstwy AlAs w zwierciadłach braggowskich [35, 38]. Konwersja AlAs w tlenek zachodzi w wyniku wygrzewania w wilgotnej atmosferze (typowa temperatura wygrzewania wynosi ok. 400°C, czas ok. 10min.) [35]. Współczynnik załamania tlenku jest dużo niższy od warstwy AlAs i wynosi zaledwie 1,55 [35], zatem różnica współczynników załamania utlenionego AlAs i GaAs jest już znacznie większa (ok. 1,95). Dla uzyskania wysokiego współczynnika odbicia reflektora braggowskiego ($R > 99,5\%$) wystarczy już 4÷5 par warstw, co stanowi o niewątpliwiej atrakcyjności technologii utleniania zwierciadeł w procesie wytwarzania laserów VCSEL. Na rys. 2.26 przedstawiono przykładową konstrukcję lasera VCSEL z wewnętrzną aperturą z naturalnego tlenku, ograniczającą rozptył prądu (z ang. *native oxide current constriction*) [38].



Rys. 2.26. Laser VCSEL z wewnętrzną aperturą z naturalnego tlenku, ograniczającą rozptył prądu [38].

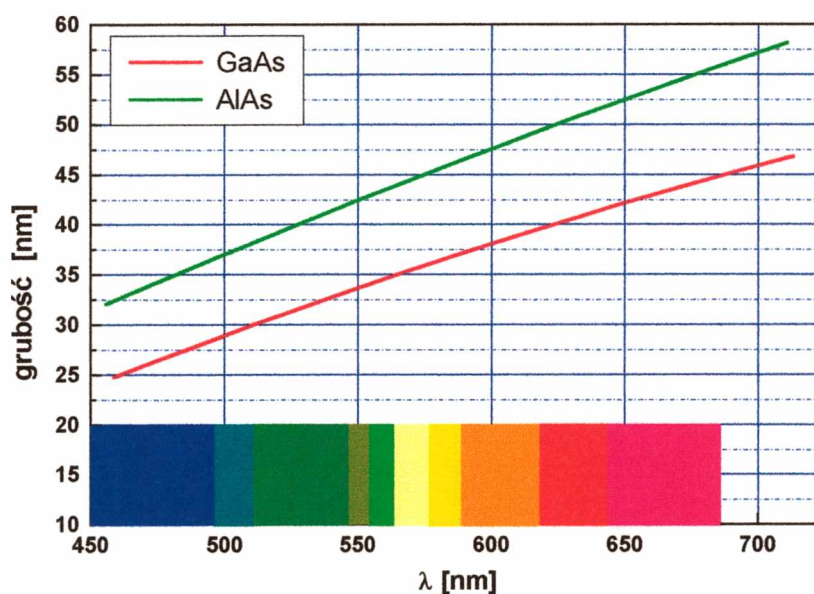
2.4.5. Zwierciadła Bragga.

Idea zwierciadeł Bragga polega na zastosowaniu układu przemiennych, epitaksjalnych warstw półprzewodnikowych o różnym współczynniku załamania i ćwierćfalowej grubości ($\lambda/4$) każda [35]. Wartość współczynnika odbicia w obszarze pasma zabronionego zależy od liczby par warstw tworzących zwierciadło i różnicy współczynników załamania. W układzie materiałowym GaAs/AlAs różnica współczynników załamania jest stosunkowo niewielka (GaAs: 3,5; AlAs: 3,0) i spełnienie warunku $R > 99,5\%$ wymaga zastosowania 20÷30 par takich warstw. Każda niedokładność grubości wpływa na zmianę fazy i obniżenie współczynnika odbicia generowanego przez laser promieniowania (dopuszczalne fluktuacje grubości nie powinny przekraczać 2% [35]). Dla długości fali $\lambda = 980\text{nm}$

grubość ćwierćfalowa arsenku galu wynosi 68nm, co pociąga za sobą tolerancję grubości na poziomie 14Å. W laserach VCSEL przez zwierciadła Bragga płynie prąd, zatem istotna staje się też rezystywność układu materiałowego, który je tworzy. Optymalizacja reflektora Bragga wymaga spełnienia dwóch podstawowych warunków [35]:

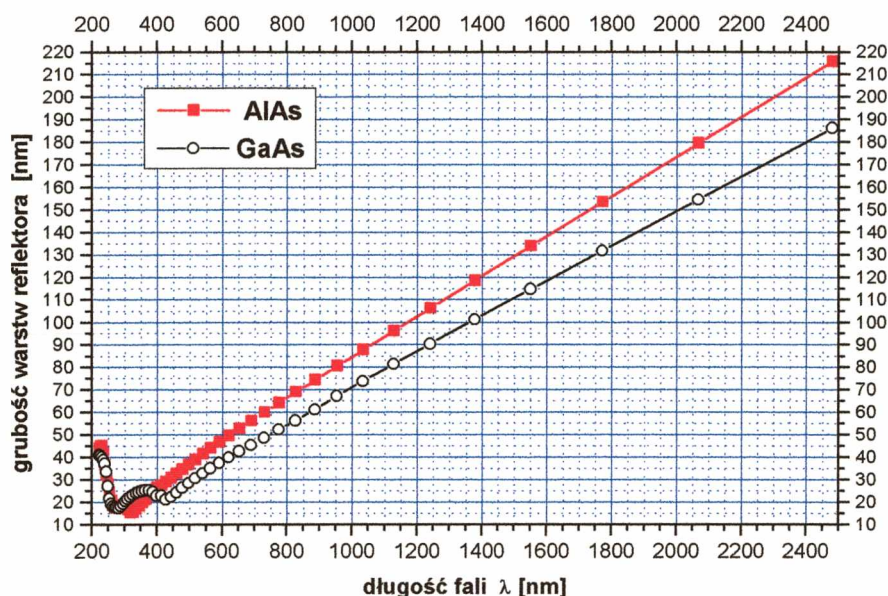
- uzyskanie wysokiego współczynnika odbicia ($R > 99,5\%$),
- zapewnienie minimalnej rezystancji szeregowej.

Należy także dodać, że wykonanie samych reflektorów Bragga (nie związanych bezpośrednio z laserami VCSEL) stanowi doskonałe narzędzie dla technologa, pozwalające na szybką, wizualną (barwa charakterystyczna dla odbijanego przez taki reflektor promieniowania, jeżeli tylko leży ono w zakresie widzialnym) kontrolę jednorodności warstw półprzewodnikowych, osadzanych w danej metodzie epitaksjalnej (rys. 2.27 [37]).



Rys. 2.27. Grubość warstw epitaksjalnych reflektora Bragga GaAs/AlAs w zależności od długości odbijanego promieniowania (zakres widzialny) [37].

Decyduje to często o możliwości jej zastosowania w wytwarzaniu laserów VCSEL. Na rys. 2.28 przedstawiono zależność grubości warstw GaAs i AlAs w reflektorze Bragga dla zakresu falowego od 221 do 2480nm [17]. Charakterystyka ta była wykorzystywana przy projektowaniu przyrządów optoelektronicznych z rezonansowym wzmocnieniem optycznym, które omówiono w następnym podrozdziale.



Rys. 2.28. Grubość warstw epitaksjalnych reflektora Bragga GaAs/AlAs w zakresie falowym od 221 do 2480nm [17].

2.4.6. Przyrządy optoelektroniczne z rezonansowym wzmocnieniem optycznym (RCE).

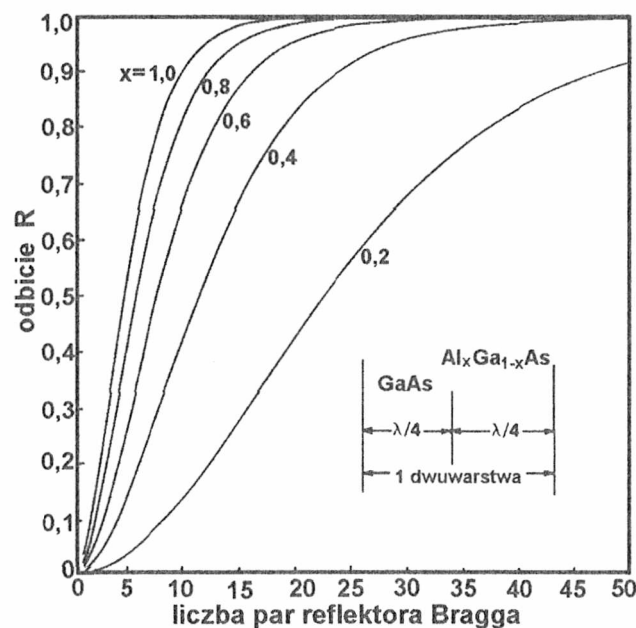
W połowie lat osiemdziesiątych pojawiła się nowa klasa przyrządów optoelektronicznych, w których znaczącą poprawę parametrów użytkowych uzyskano wykorzystując efekt rezonansowego (wnękowego) wzmocnienia optycznego. Idea tego typu przyrządów polega na umieszczeniu ich obszarów czynnych wewnątrz mikrozonatora Fabry'ego-Perota. Dolnym zwierciadłem tego rezonatora jest reflektor Bragga, wykonany najczęściej na bazie 20÷30 dwuwarstw GaAs/AlAs, gwarantujących wartość współczynnika odbicia bliską 100% (rys. 2.29) [39]. Górne zwierciadło realizowane jest, w najprostszych konstrukcjach, na granicy półprzewodnik-powietrze (warstwa metaliczna lub dielektryczna). W bardziej skomplikowanych strukturach przyrządowych górne i dolne zwierciadło wytworzone jest na bazie reflektora Bragga o dużym współczynniku odbicia. Umieszczenie warstwy czynnej wewnątrz mikrozonatora powoduje znaczące wzmocnienie sygnału optycznego, odpowiadającego długości rezonansowej wnęki. Przyrządy optoelektroniczne wykorzystujące powyższy efekt przyjęto nazywać przyrządami RCE (**R**esonant **C**avity-**E**nhanced). Znalazł on powszechne zastosowanie w konstrukcjach detektorów i źródeł promieniowania.

W przypadku fotodetektorów system RCE zapewnia [40]:

- zdecydowane zmniejszenie grubości obszaru czynnego przy jednoczesnym wzroście sprawności kwantowej,
 - wzrost szybkości działania oraz wysoką selektywność detekowanego promieniowania.
- Powyższe zalety detektorów RCE zadecydowały o ich powszechnym zastosowaniu w nowoczesnych systemach transmisyjnych z podziałem długości fali WDM (Wavelength Division Multiplexing) o niskim poziomie przesłuchów międzykanałowych [40].

W przypadku diod elektroluminescencyjnych, umieszczenie obszaru czynnego wewnątrz rezonatora Fabry'ego-Perota posiada następujące korzyści [40]:

1. Występuje emisja tylko i wyłącznie promieniowania odpowiadającego długości rezonansowej wnęki.
2. Około 90% emisji spontanicznej skupiona jest w wąskim przedziale widmowym, którego szerokość połówkowa zależy jedynie od dobroci rezonatora.
3. Promieniowanie odpowiadające długości rezonansowej ulega znaczącemu wzmocnieniu, na skutek wielokrotnego wewnętrznego odbicia, inne długości fali są wygaszane.

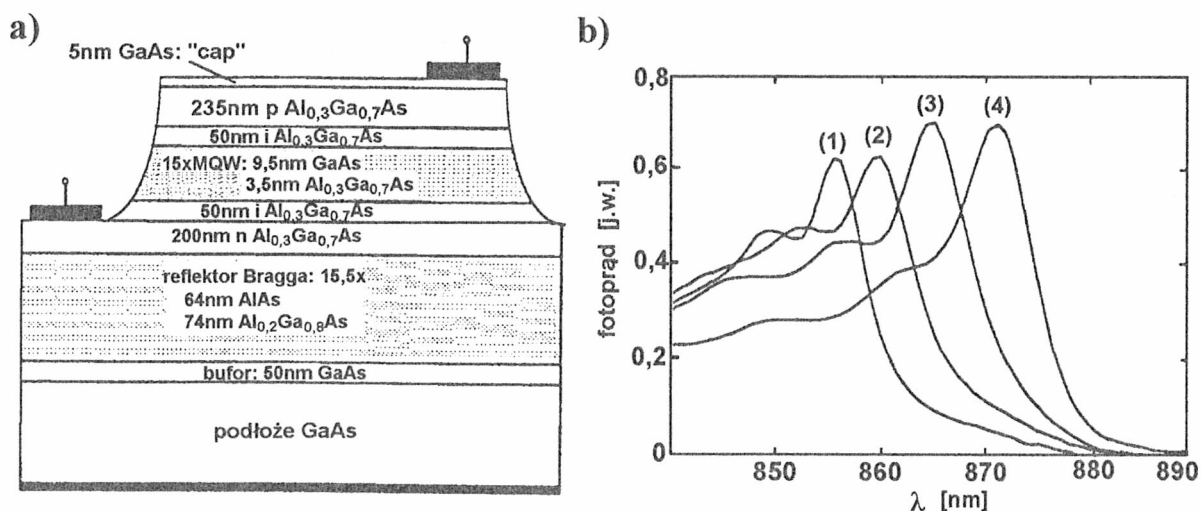


Rys. 2.29. Zależność współczynnika odbicia reflektora Bragga od ilości dwuwarstw $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$. Parametrem jest molowa zawartość glinu (x) w warstwie $Al_xGa_{1-x}As$ [39].

Wzmocnienie emisji spontanicznej i ograniczenie jej do wąskiego zakresu widmowego wpłynęło na radykalną poprawę parametrów użytkowych klasycznych diod elektroluminescencyjnych LED (Light Emitting Diode). System RCE zapewnia w tym wypadku [40]:

- „czystość” spektralną i ponad 10-cio krotny wzrost gęstości mocy emitowanego promieniowania,
- wzrost kierunkowości emisji, a więc wydajniejsze sprzężenie źródła ze światłowodem,
- większą wydajność kwantową,
- niezależność (w szerokim zakresie) szerokości połówkowej elektroluminescencji od napięcia polaryzacji.

Na rys. 2.30a, b przedstawiono konstrukcję i charakterystykę widmową fotodetektora RCE na długość fali 850nm [41]. Obszar czynny fotodetektora wytworzono stosując układ wielokrotnych studni kwantowych (MQW) $GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As$, dzięki czemu uzyskano przestrajalność detekowanego promieniowania w zakresie 855÷872nm (17nm) przy zmianie napięcia polaryzacji od 0 do -3V. System RCE zapewnia poprawę selektywności i czułości detektora.



Rys. 2.30. Fotodetektor RCE na 850nm o przestrajalnej napięciem polaryzacji długości detekowanego promieniowania [41]: a) schemat struktury b) charakterystyka widmowa. Cyfry 1, 2, 3, 4 odpowiadają kolejno napięciom polaryzacji 0, -1, -2 i -3V.

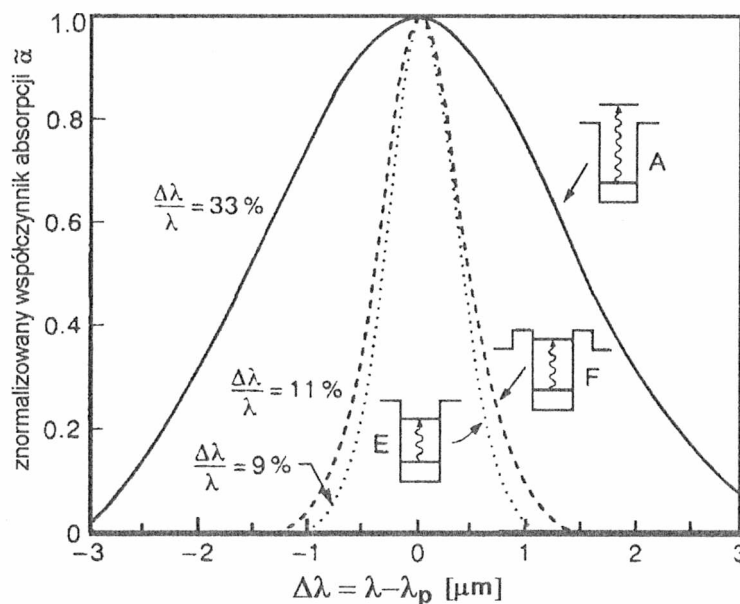
2.4.7. Detektory podczerwieni QWIPs.

Na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych nastąpił intensywny rozwój nowej klasy detektorów podczerwieni QWIPs (Quantum Well Infrared Photodetectors), wykonanych z zastosowaniem studni kwantowych. Detekcja promieniowania w nich jest związana z międzypodpasмовymi przejściami nośników ładunku (głównie elektronów), zlokalizowanych w studniach potencjałowych. Jest to podstawowa cecha wyróżniająca ten rodzaj detektorów od klasycznych struktur (wykonanych najczęściej z $HgCdTe$), w których detekcja promieniowania oparta jest na

przejściach międzypasmowych. Detektory QWIP wytwarza się przy zastosowaniu zaawansowanych technik wzrostu materiałów półprzewodnikowych AIII BV (głównie heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$). Materiały te, dzięki precyzyjnej kontroli procesu wzrostu, cechuje wysoka jednorodność parametrów elektrycznych i optycznych. Umożliwia to np. wytwarzanie dwuwymiarowych matryc detektorów, zawierających nawet 128×128 elementów o doskonałych parametrach użytkowych (wysoka czułość, detekcyjność, sprawność kwantowa) [42].

Istnieje wiele rodzajów detektorów QWIPs. Ze względu na długość detekowanego promieniowania wyróżniamy [42]:

1. Detektory dalekiej podczerwieni ($\lambda = 15 \div 19 \mu m$).
2. Detektory średniej podczerwieni ($\lambda = 8 \div 12 \mu m$).
3. Detektory bliskiej podczerwieni ($\lambda = 2,7 \div 5 \mu m$).



Rys. 2.31. Zależność znormalizowanego (względem jedności) współczynnika absorpcji od różnicy długości fal: $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_p$ (λ_p – długość fali odpowiadająca maksymalnej absorpcji detektora) [42].

Detektory te mogą wykorzystywać różne mechanizmy przejść międzypodpasmowych [42]:

- przejścia pomiędzy dyskretnymi poziomami, silnie związanymi ze studnią kwantową (z ang. *bound-to-bound transitions*) rys. 2.31E [42],
- przejścia pomiędzy silnie zlokalizowanym poziomem studni kwantowej i poziomem kwaziciągłym, leżącym w obrębie studni, ale blisko krawędzi pasma przewodnictwa bariery (z ang. *bound-to-quasicontinuum transitions*) rys. 2.31F [42],

- przejścia pomiędzy silnie zlokalizowanym poziomem studni a stanami rozciągłymi, leżącymi powyżej krawędzi pasma przewodnictwa bariery (z ang. *bound-to-continuum transitions*) rys. 2.31A [42].

Detektory QWIPs mogą mieć dwa tryby pracy [43]:

1. **PC** (Photoconductive) - fotoprzewodnościowy, najczęściej wykorzystywany.
2. **PV** (Photovoltaic) – fotowoltaiczny, rzadziej stosowany.

Ze względu na rodzaj domieszkowania obszarów czynnych wyróżniamy:

1. **n-QWIPs** - detektory z n typem przewodnictwa, najpopularniejsze, w których studnie kwantowe są w całości lub częściowo domieszkowane donorami (głównie krzemem Si) [43].
2. **p-QWIPs** - detektory z p typem przewodnictwa, gdzie studnie kwantowe są domieszkowane akceptorami (najczęściej węglem C) [43].
3. Detektory z niedomieszkowanymi intencjonalnie obszarami czynnymi, w których nośniki ładunku niezbędne do detekcji promieniowania podczerwonego pozyskiwane są przez pompowanie optyczne takiej struktury [43].

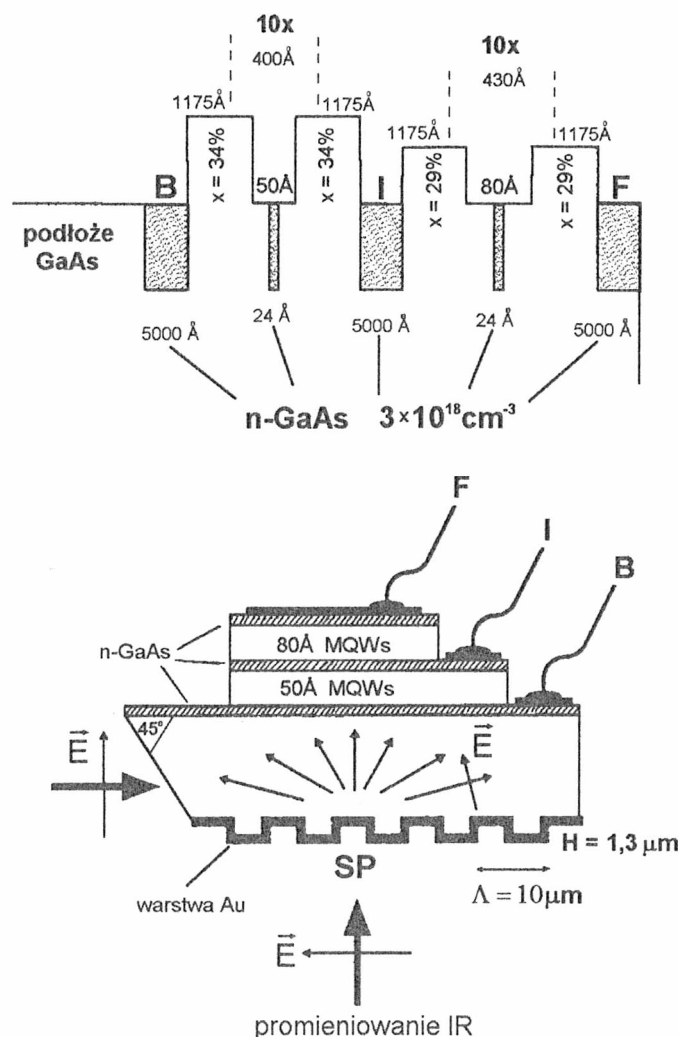
Rozszerza się także gama materiałów półprzewodnikowych, wykorzystywanych do konstrukcji detektorów QWIP. Do najczęściej spotykanych, wykonywanych na bazie heterostruktur n-GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$, dołączają inne systemy materiałowe:

- n-InGaAs/InP, n-InGaAsP/InP,
- n-Si/ $Si_{1-x}Ge_x$,
- p- GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$, p- InGaAsP/InP, p- Si/ $Si_{1-x}Ge_x$.

Zaletą detektorów p-QWIPs jest możliwość detekcji promieniowania, padającego prostopadle do powierzchni detektora. Wektor pola elektrycznego tak padającego światła jest równoległy do zespołu studni kwantowych (do międzypowierzchni) i nie może wzbudzać przejść międzypodpasmowych elektronów w detektorach n-QWIPs. W detektorach p-QWIPs, bardziej złożona struktura pasma walencyjnego GaAs umożliwia detekcję tak spolaryzowanego promieniowania (zachodzi absorpcja międzypodpasmowa na silnie zmieszanych pomiędzy sobą ciężkich i lekkich dziurach pasma walencyjnego) [42]. Ułatwia to integrację takich elementów w układach planarnych, dzięki eliminacji krawędziowego sprzęgania światła z detektorem.

W przypadku detektorów n-QWIPs sprzęganie światła odbywa się najczęściej przez krawędź struktury, polerowanej do geometrii pryzmatu pod kątem 45° rys. 2.32 [44]. Taki sposób sprzęgania światła warunkuje detekcję promieniowania, gdyż wektor

pola elektrycznego jest prostopadły do zespołu studni kwantowych. Z drugiej strony powoduje to jednak duże straty, spadek czułości i wydajności kwantowej. Interesujące rozwiązanie tego problemu przedstawiono w pracy [44]. W detektorze n-QWIP, wykonanym na bazie heterostruktur $n-GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ i pracującym na dwóch długościach fali ($\lambda_1 = 7,38\mu m$ i $\lambda_2 = 11,07\mu m$), zastosowano nowy mechanizm sprzęgania



Rys. 2.32. Struktura detektora podczerwieni, wykonanego na bazie $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$, w której zastosowano sprzężenie światła przez wzbudzenie i emisję plazmonów powierzchniowych SP. Detektor pracuje na dwóch długościach fali ($\lambda = 7,38\mu m$, $\lambda = 11,07\mu m$).

światła. Polega on na wzbudzeniu i emisji plazmonów powierzchniowych SP (Surface Plasmon) przez promieniowanie padające prostopadłe do struktury, od strony specjalnie profilowanego podłoża (rys. 2.32 [44]). Plazmony powierzchniowe są to oscylacje elektronowe, powstające na granicy materiałów metal-dielektryk. Plazmony te nie mogą zostać wzbudzone w sposób bezpośredni przez światło padające na płaską powierzchnię metaliczną. Fakt ten wynika z niedopasowania wektorów falowych plazmonów i promieniowania

rozchodzącego się w powietrzu. Dopasowanie to jest możliwe poprzez periodyczną strukturyzację tylnej powierzchni podłoża GaAs (np. przez trawienie jonowe), którą następnie pokrywa się warstwą złota o grubości 25nm [44]. Okres zaburzenia Λ wynosi w tym przypadku $10\mu m$, amplituda H ok. $1,3\mu m$. Plazmony powierzchniowe SP powstają na granicy złoto-powietrze, są natomiast nieobecne na granicy złoto-podłoże GaAs. Taki sposób wzbudzenia plazmonów warunkuje propagację promieniowania w stronę podłoża w różnych kierunkach, zależnych głównie od okresu Λ (rys. 2.32) [44]. W ten sposób otrzymuje się składowe pola elektrycznego prostopadłe do studni kwantowych, odpowiedzialne za przejścia międzypodpasmowe i detekcję promieniowania. Struktura przedstawiona na rys. 2.32 [44] została także oświetlona przez krawędź, celem porównania obu sposobów sprzężenia światła z detektorem (z krawędzi i przez plazmony powierzchniowe SP). W tabeli 11 przedstawiono wpływ obu metod sprzężenia na parametry użytkowe detektora.

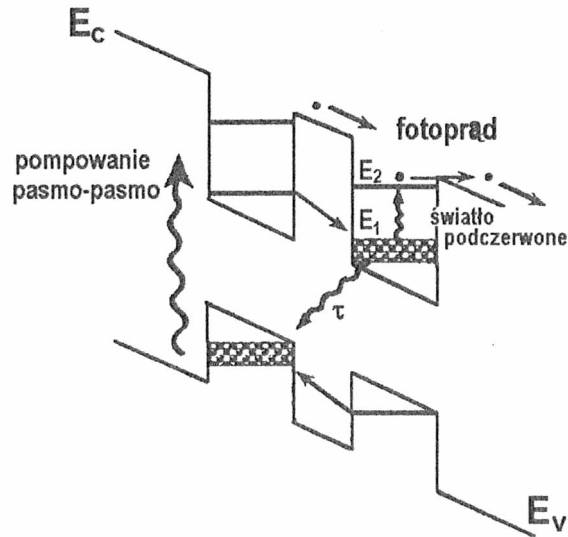
Tabela 11. Wpływ sposobu sprzężenia światła z detektorem na jego czułość i detekcyjność [44].

Szerokość studni kwantowej d_{GaAs} [Å]	rodzaj sprzężenia światła z detektorem	Czułość R [A/W]	detekcyjność D^* [$cm \sqrt{Hz} / W$]
50	z krawędzi	1,16 ($U_p=2,7V$, $T=5K$)	–
($\lambda=7,38\mu m$)	przez SP	2,2 ($U_p=2,7V$, $T=5K$)	$2,2 \times 10^{11}$ ($U_p=2,7V$, $T=5K$)
80	z krawędzi	0,46 ($U_p=2,65V$, $T=5K$)	–
($\lambda=11,07\mu m$)	przez SP	1,6 ($U_p=2,65V$, $T=5K$)	$1,75 \times 10^{11}$ ($U_p=2,65V$, $T=5K$)
50	przez SP	2,05 ($T=77K$)	$5,5 \times 10^{10}$ ($T=77K$)
80	przez SP	1,5 ($T=77K$)	$3,88 \times 10^{10}$ ($T=77K$)

Detektory QWIPs niedomieszkowane są całkowicie sterowane mocą pompy optycznej. Struktura detektora jest oświetlana promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni, o energii niewiele wyższej od przerwy zabronionej materiału studni. Detekcja promieniowania podczerwonego następuje przez przejścia międzypodpasmowe wygenerowanych optycznie nośników ładunku. Niedomieszkowane detektory QWIPs posiadają szereg zalet:

- są całkowicie przezroczyste dla promieniowania podczerwonego przy braku pompowania,

- umożliwiają kontrolę czułości każdego piksela przez precyzyjną regulację mocy pompy optycznej dla danego elementu,
- posiadają prostszą technologię wytwarzania w wyniku eliminacji procesów domieszkowania obszarów czynnych.

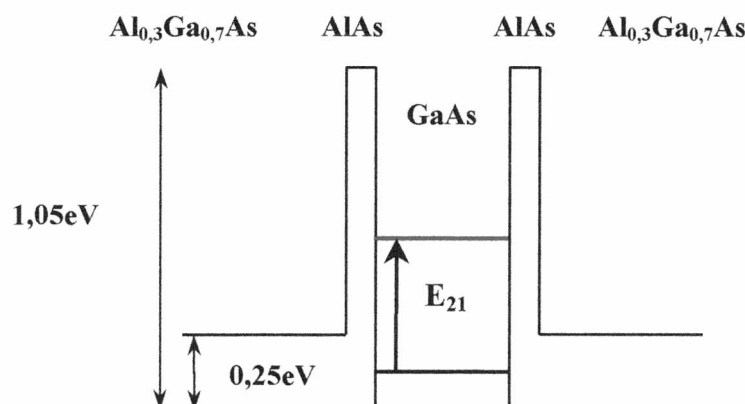


Rys. 2.33. Zasada pompowania optycznego niedomieszkowanego detektora QWIP. Zastosowana struktura umożliwia separację przestrzenną generowanych optycznie elektronów i dziur w obrębie dwóch różnych studni kwantowych [45].

Na rys. 2.33 [45] przedstawiono zasadę działania niedomieszkowanego detektora QWIP, którego struktura składa się z zespołu 150 symetrycznych par studni kwantowych, poddanych działaniu stałego pola elektrycznego. Układ studnia-bariera (szerokość studni: $d_{GaAs}=78\text{\AA}$, szerokość bariery $d_{Al_{0,3}Ga_{0,7}As}=50\text{\AA}$) są oddzielone od siebie warstwami $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ o grubości $200\text{\AA}$. W strukturze tego typu, celem zwiększenia koncentracji generowanych optycznie par elektron-dziura, wydłuża się czas ich życia τ przez separację przestrzenną w obrębie dwóch różnych studni kwantowych (rys. 2.33) [45]. W ten sposób ilość nośników ładunku, odpowiedzialnych za detekcję promieniowania podczerwonego wzrasta z poziomu 10^9 cm^{-2} do 10^{11} cm^{-2} , a więc poziomu porównywalnego z domieszkowanymi strukturami n-QWIPs [42,45]. Czułość tych detektorów dochodzi do 4mA/W dla mocy pompy 50mW i długości detekowanego promieniowania $\lambda=10,6\mu\text{m}$ [45].

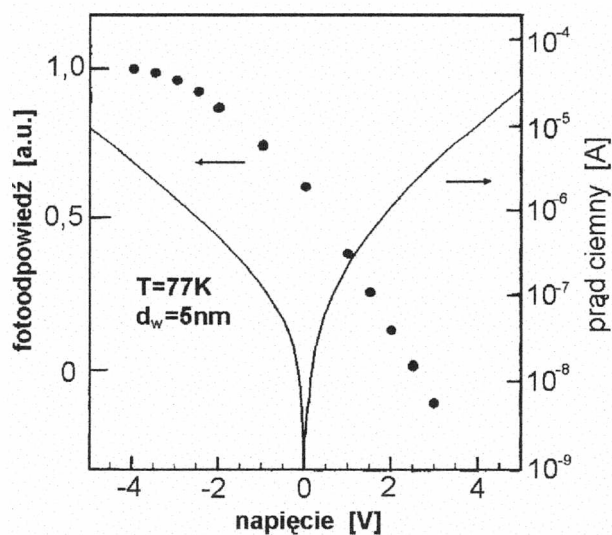
Detektory QWIPs, wykonane z zastosowaniem studni kwantowych z GaAs, pracują głównie w zakresie $8\div 12\mu\text{m}$. Istnieje jednak duże zapotrzebowanie na detektory podczerwieni krótszych fal $3\div 5\mu\text{m}$. Minimalna długość promieniowania dla detektorów n-GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ wynosi $5,6\mu\text{m}$. Wartość ta wynika z ograniczenia wprowadzanego przez materiał bariery $Al_xGa_{1-x}As$. Skład tej warstwy musi gwarantować

prostą strukturę przejść optycznych, tzn. wartość ułamka molowego x nie może przekroczyć 45% [46]. Detektory QWIPs wykonane z zastosowaniem studni kwantowych z $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ pracują głównie na długości $4,1\mu\text{m}$. Rozwiązaniem powyższego problemu było zastosowanie w konstrukcji klasycznych detektorów $\text{n-GaAs/Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, dodatkowych cienkich ($20\text{\AA}$) warstw barierowych z AlAs , usytuowanych po obu stronach



Rys. 2.34. Rozkład potencjału pasma przewodnictwa studni kwantowej detektora QWIP, w którym zastosowano dodatkowe cienkie warstwy barierowe AlAs [46].

studni kwantowej rys. 2.34 [46]. Konsekwencją tego zabiegu jest przesunięcie drugiego dyskretnego poziomu studni w stronę wyższych wartości energii (efekt ten jest także stosowny w laserach z kwantowym obszarem czynnym). Detektor o strukturze przedstawionej na rys. 2.34 pracuje, w zależności od szerokości studni kwantowej, na dwóch długościach fali: $3,5\mu\text{m}$ ($d_{\text{GaAs}}=45\text{\AA}$) i $4,2\mu\text{m}$ ($d_{\text{GaAs}}=50\text{\AA}$) [46]. Dodatkową zaletą takiej konstrukcji detektora jest obecność kwazibalistycznych procesów transportu poza drugim



Rys. 2.35. Zależność fotoodpowiedzi (znormalizowana względem wartości dla napięcia -4V) i prądu ciemnego od polaryzacji zewnętrznej dla detektora QWIP przedstawionego na rys. 2.34 [46].

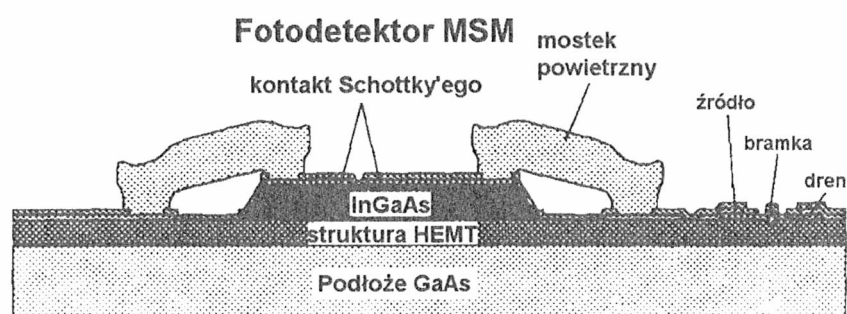
poziomem studni kwantowej, co umożliwia pracę takich detektorów bez polaryzacji zewnętrznej, czyli w trybie PV. Wartość fotoprądu spada wówczas do 60% sygnału maksymalnego, przy całkowitym zaniku prądu ciemnego rys. 2.35 [46].

2.4.8. Integracja mikroelektroniki i optoelektroniki.

Gwałtowny rozwój telekomunikacji jaki nastąpił na początku lat dziewięćdziesiątych przyczynił się nie tylko do znaczącego postępu w zakresie optoelektroniki, ale wymusił również konieczność integracji (na jednym podłożu półprzewodnikowym) przyrządów mikroelektronicznych (głównie mikrofalowych) i optoelektronicznych. Poniżej przedstawiono dwa przykłady takiej integracji, w których zastosowano układy zawierające heterostrukтуры $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$.

1. Fotoodbiornik na długość $1,3\mu m$.

Transmisja danych na dużych odległościach wymaga zastosowania szybkich fotoodbiorników pracujących na długościach $1,3$ i $1,55\mu m$. Na rys. 2.36 przedstawiono przykład takiego odbiornika, który składa się z detektora MSM (Metal- Semiconductor-Metal) i tranzystora HEMT, wykonanego w technice MBE.

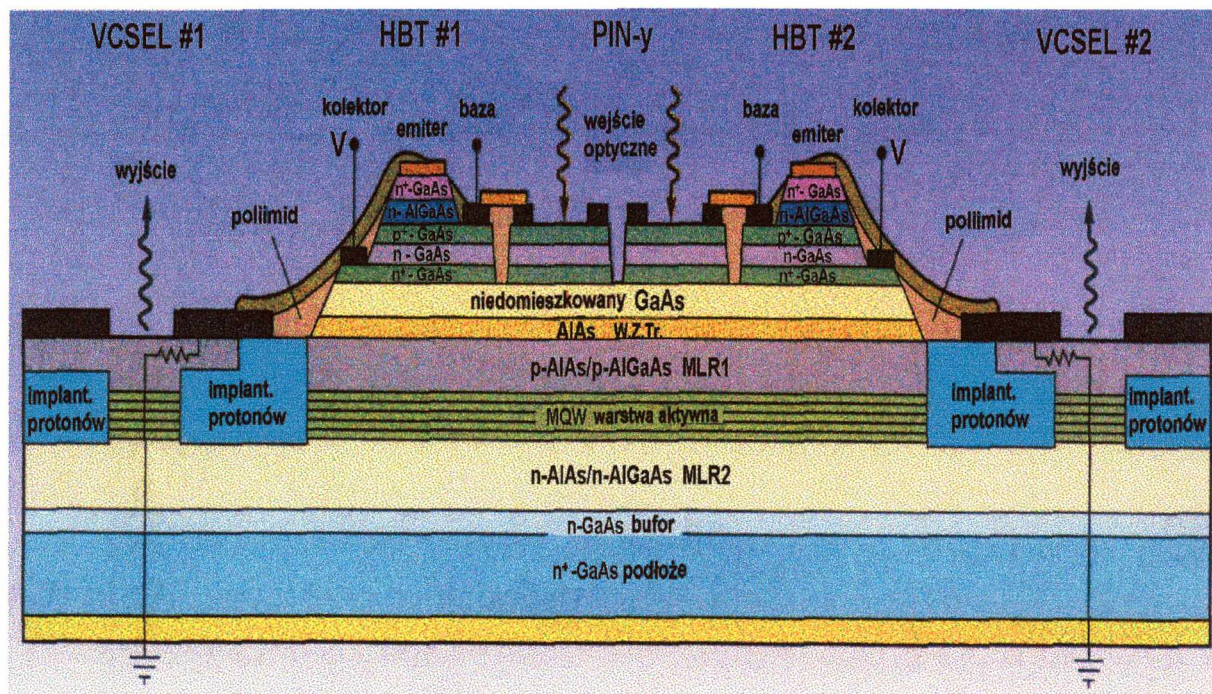


Rys. 2.36. Zintegrowany optoelektroniczny odbiornik na długość $1,3\mu m$ [47].

Warstwą czynną fotodetektora MSM jest związek potrójny InGaAs (najczęściej stosowany do detekcji fal na $1,3$ i $1,55\mu m$), natomiast tranzystor HEMT, wzmacniający sygnał z detektora, bazuje na podwójnie domieszkowanej heterostrukturze AlGaAs/GaAs (domieszkowanie typu delta - rozdz. 2.4.2.4). Przedstawiony fotoodbiornik zapewnia odbiór danych o szybkości transmisji do $1,2\text{Gbitów/s}$, przy czułości $0,16\text{A/W}$ dla napięcia polaryzacji 10V .

2. Zintegrowany przełącznik optoelektroniczny.

Zintegrowany przełącznik optoelektroniczny, z zastosowaniem technologii laserów VCSEL, tranzystorów HBT i fotodetektorów PIN przedstawiono na rys. 2.37 [48].



Rys. 2.37. Monolityczny przełącznik optoelektroniczny: wzmacniacz (HBT), fotodetektor (PIN) i źródło (VCSEL) zintegrowane w jednym układzie [48].

Przełączniki tego typu stosowane są w nowoczesnych sieciach układów wieloprosesowych. Przedstawiony przełącznik umożliwia transmisję danych z szybkością 500 Mbitów/s. Całość układu, zintegrowana na jednym podłożu GaAs, wykonana jest na bazie heterostruktur AlGaAs/GaAs. Podstawowe parametry użytkowe elementów składowych przełącznika przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Parametry użytkowe podstawowych elementów zintegrowanego przełącznika optoelektronicznego przedstawionego na rys. 2.37.

element przełącznika parametry użytkowe	PIN	HBT	VCSEL
czułość prądowa dla $\lambda=850$ nm [A/W]	0,22	—	—
pasmo przenoszenia [dB]	3 (700 MHz)	3 (550 MHz)	—
różnicowe wzmocnienie prądowe dla $j_c=15\text{ kA/cm}^2$	—	100	—
moc wyjściowa przy prądzie zasilania 12 mA i napięciu 2,5 V [mW]	—	—	1

ROZDZIAŁ III

PODSTAWOWE ASPEKTY EPITAKSJALNEGO WZROSTU WARSTW $Al_xGa_{1-x}As$

3.1. Fenomenologiczny opis epitaksjalnego wzrostu cienkich warstw półprzewodnikowych.

Techniki epitaksjalne, rozwijane od przeszło 20 lat, zapewniają produkcję szerokiej gamy materiałów jak [49]:

- związki półprzewodnikowe typu AIIIBV i AIIIVI,
- złożone materiały dielektryczne,
- wysokotemperaturowe nadprzewodniki.

Początkowe rozważania dotyczące mechanizmów epitaksjalnego wzrostu warstw, opierały się głównie na analizie termodynamicznej, chociaż wiele procesów zachodzących podczas epitaksji sterowanych jest przez kinetykę. Zjawiska kinetyczne były najtrudniejsze do zbadania z powodu swej złożoności oraz braku odpowiedniej bazy pomiarowej, niezbędnej do ich szczegółowej analizy.

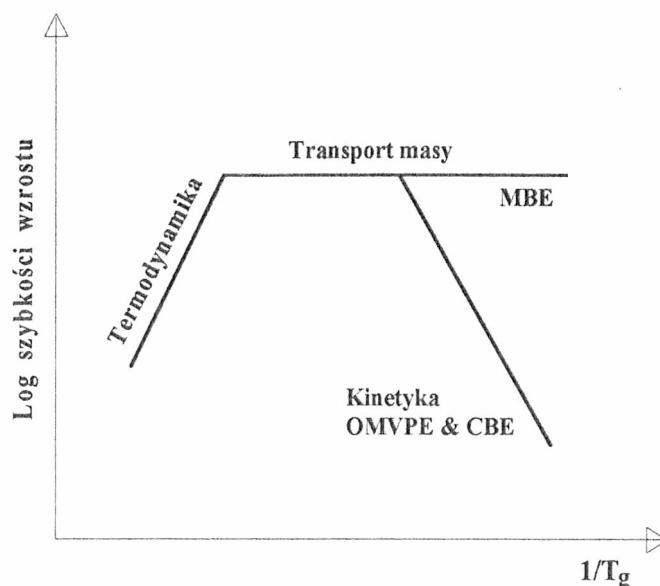
Obecnie, ze względu na rozwój nowych konstrukcji przyrządów półprzewodnikowych, wykorzystujących, między innymi, struktury ze studniami kwantowymi i supersieci, wzrosły wymagania w stosunku do technik epitaksjalnych. Konsekwencją tego oraz rozwoju metod pomiarowych jest intensyfikacja badań zmierzających do pełnego zrozumienia wszystkich aspektów epitaksjalnego wzrostu. Badania te skoncentrowano przede wszystkim na szczegółowej analizie struktury powierzchni półprzewodnikowego podłoża, kinetyki reakcji chemicznych i procesów powierzchniowych.

3.1.1. Transport masy reagentów w technikach MBE, CBE i MOVPE.

A. Technika MBE - epitaksja z wiązek molekularnych (Molecular Beam Epitaxy).

W technologii MBE szybkość wzrostu warstw kontrolowana jest poprzez transport wiązek molekularnych, emitowanych z termicznych komórek efuzyjnych zawierających skondensowaną fazę danego pierwiastka, w kierunku grzanego podłoża (rys. 3.1 [49]). W zakresie średnich temperatur wzrostu, pierwiastki III grupy układu okresowego nie mogą opuścić powierzchni podłoża (przez odparowanie) i wzrost warstw ograniczony jest szybkością przepływu strumienia molekularnego w kierunku podłoża. Pierwiastki grupy V,

stosowane zawsze w nadmiarze, zapewniają stechiometrię osadzanych materiałów. Z drugiej strony wysoka prężność par tych pierwiastków warunkuje odparowanie ich nadmiaru z powierzchni wzrostu.



Rys. 3.1. Zależność Arrheniusa szybkości wzrostu warstw od temperatury procesu epitaksji w technice: MBE, CBE i MOVPE [49].

B. Technika CBE - epitaksja z zastosowaniem wiązek chemicznych (Chemical Beam Epitaxy).

Szybkość wzrostu warstw, podobnie jak w technologii MBE, uwarunkowana jest transportem masy reagentów w kierunku grzanego podłoża. Jedyną różnicą jest możliwość odparowania z powierzchni wzrostu, pierwiastków grupy III układu okresowego jeżeli ich źródła nie uległy całkowitej pirolizie. Z tego powodu szybkość wzrostu maleje w zakresie niższych temperatur procesu (rys. 3.1).

C. Technika MOVPE - epitaksja z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metaloorganicznych (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy).

W zakresie średnich temperatur procesu, szybkość wzrostu warstw ograniczona jest również transportem masy reagentów w kierunku podłoża. Transport ten zachodzi jednak na drodze dyfuzji przez cienką warstwę gazową, bezpośrednio przy powierzchni grzanego podłoża (z ang. *boundary layer* - warstwa graniczna). Proces transportu masy jest w tym przypadku bardziej złożony w porównaniu z technikami MBE i CBE; zależy zarówno od dynamiki gazów jak i procesów dyfuzji. W wyższych temperaturach zaczynają dominować czynniki termodynamiczne (podobnie jak w MBE i CBE),

natomiast w zakresie niskotemperaturowym szybkość wzrostu determinowana jest przede wszystkim pirolizą związków źródłowych (rys. 3.1) [2].

3.1.2. Stan quasi-równowagi termodynamicznej na granicy faz: mieszanina gazów - podłoże krystaliczne.

Jak wspomniano w rozdziale 3.1, analiza termodynamiczna odegrała bardzo ważną rolę w początkowej fazie rozwoju metod epitaksjalnych. Przyczyniła się do właściwego zrozumienia procesów odpowiedzialnych za epitaksjalny wzrost warstw, zanim w pełni poznano rolę procesów kinetycznych. W wielu przypadkach, dla klasycznych warunków wzrostu ($600\div 800^\circ\text{C}$), umożliwia wyznaczenie maksymalnej szybkości wzrostu warstw w technice MOVPE.

Z wyjątkiem niskich temperatur procesu, na granicy rozdziału fazy gazowej i stałej, istnieje stan quasi-równowagi termodynamicznej. W stanie tym analiza termodynamiczna pozwala na:

- określenie składu chemicznego osadzanej warstwy w odniesieniu do ogólnych parametrów wzrostu jak: skład fazy gazowej, temperatura podłoża,
- ocenę stopnia niestechiometryczności osadzanego roztworu stałego - tzn. pozwala określić koncentrację wakansów, położeń międzywęzłowych atomów i defektów antystrukturalnych,
- zrozumienie procesu wprowadzania atomów domieszki do sieci krystalicznej osadzanego materiału półprzewodnikowego.

Należy jednak podkreślić fakt, że analiza termodynamiczna opisuje podstawowe charakterystyki systemów epitaksjalnych MOVPE i CBE tylko w zakresie wyższych temperatur, przy których szybkość procesów pirolizy jest porównywalna lub większa od szybkości transportu masy. W zakresie niskich temperatur, procesy kinetyczne stają się znacznie wolniejsze w stosunku do szybkości transportu masy, a ponieważ oba procesy zachodzą „szeregowo”, szybkość wzrostu ograniczona jest procesem wolniejszym, czyli kinetyką. Nachylenie krzywej Arrheniusa określa w tym zakresie energię aktywacji reakcji chemicznych, związanych z procesem wzrostu (rys. 3.1). W zakresie średnich temperatur, kinetyka reakcji chemicznych staje się szybsza. Transport masy reagentów, praktycznie niezależny od temperatury, steruje szybkością wzrostu warstw, która w tym zakresie temperatur jest stała.

Innym znaczącym zjawiskiem jest, często pomijane w rozważaniach teoretycznych, fizyczne wiązanie atomów z powierzchnią na której następuje wzrost. Okazuje się, że powierzchnia ta, w szczególności o orientacji krystalograficznej (001), posiada szereg ciekawych właściwości. Badania przeprowadzone w systemach MBE i CBE [49] wykazały, że powierzchnia wzrostu ulega **rekonstrukcji** w celu zredukowania energii wiązań powierzchniowych. Okazało się również, że podobna rekonstrukcja zachodzi podczas wzrostu warstw w technice MOVPE. Powierzchnia podłoża krystalicznego nigdy nie jest idealna tzn. atomowo gładka. Bez rekonstrukcji powierzchni, już w początkowej fazie wzrostu, każdy atom prekursora wiązałby się z nią bardzo mocno. Dołączane atomy (tzw. adatomy) byłyby praktycznie nieruchome, pozbawione możliwości migracji powierzchniowej, co z kolei wyklucza możliwość wygładzenia powierzchni wzrostu. Pozostaje to w sprzeczności z istnieniem gładkich powierzchni warstw epitaksjalnych. Ponadto, brak możliwości wygładzenia powierzchni wzrostu byłby poważną przeszkodą uzyskania ostrych interfejsów, niezbędnych do wytwarzania struktur ze studniami kwantowymi i supersieciami.

W przypadku rekonstrukcji powierzchni, w początkowej fazie wzrostu, atomy, cząsteczki lub ich fragmenty są wiązane z powierzchnią podłoża bardzo słabymi wiązaniami (fizyczna adsorpcja prekursora lub tzw. stan fizysorpcji prekursora). Taki stan związania z powierzchnią umożliwia atomom wysoką ruchliwość powierzchniową. Adatomy migrują po powierzchni podłoża do miejsc o najniższej energii wiązania, takich jak krawędzie stopni atomowych i inicjują tam **dwuwymiarową nukleację** Frank-Van der Merwe'a [49]. Wynikiem tego procesu jest wygładzenie powierzchni wzrostu, co z kolei zapewnia wysoką jakość strukturalną krystalizujących materiałów. Minimalna grubość warstwy epitaksjalnej GaAs, niezbędna do wygładzenia powierzchni wzrostu wynosi ok. 50nm [50].

Czynniki termodynamiczne przedstawione powyżej umożliwiły optymalizację technik epitaksjalnych (szczególnie w początkowej fazie ich rozwoju) bez potrzeby wnikliwej analizy wszystkich procesów kinetycznych.

3.1.3. Rola procesów kinetycznych.

Rola procesów kinetycznych jest znacząca, nawet gdy wzrost warstw kontrolowany jest przez termodynamikę. Znajomość procesów kinetycznych ułatwia zrozumienie ważnych procesów powierzchniowych jak:

- rozmieszczenie atomów na powierzchni podłoża podczas wzrostu warstw,
- dyfuzję powierzchniową atomów i cząsteczek,
- reakcje chemiczne zachodzące na krawędziach stopni atomowych.

Procesy powierzchniowe odpowiadają za uporządkowanie atomów w sieci krystalicznej osadzanych materiałów, koncentrację domieszek i defektów. Ponadto, należy zaznaczyć, że układ znajduje się w stanie quasi - równowagi termodynamicznej tylko w pewnych miejscach na powierzchni podłoża (jak np. krawędzie stopni atomowych), poza nimi będzie występować lokalne przesylenie. Dodatkowo, występowanie zanieczyszczeń, w miejscach gdzie zachodzi wzrost, zmniejsza szybkość procesów powierzchniowych i tym samym zwiększa odchylenie układu od stanu równowagi.

Brak równowagi termodynamicznej występuje przede wszystkim w zakresie niskich temperatur (rys. 3.1), w których procesy kinetyczne zachodzą znacznie wolniej w stosunku do prawie niezależnego od temperatury transportu masy. W obszarze tym wzrost sterowany jest przez kinetykę procesów powierzchniowych (technika CBE i MOVPE).

Ostatnio, coraz częściej, celowo wykorzystuje się ten zakres temperaturowy do prowadzenia procesów epitaksji. Niskie temperatury stosowane są między innymi do [49]:

- produkcji półprzewodników o dużej wartości przerwy energetycznej,
- wytwarzania arsenku galu o wysokiej rezystywności ($T_w \cong 200^\circ\text{C}$),
- zwiększenia kontroli procesu wzrostu w nowych metodach epitaksjalnych, przez prowadzenie epitaksji w obszarze sterowanym przez kinetykę; przykładem są techniki wspomagane przez laser, plazmę, rodniki chemiczne (umożliwienie wzrostu w niskich temperaturach) oraz ALE (Atomic Layer Epitaxy - epitaksja warstw atomowych).

Podstawowe czynniki, odpowiedzialne za epitaksjalny wzrost warstw to:

1. Chemiczne reakcje homogeniczne i heterogeniczne.
2. Struktura powierzchni półprzewodnika podczas wzrostu warstw.
3. Procesy fizyczne (nukleacja, wzrost).

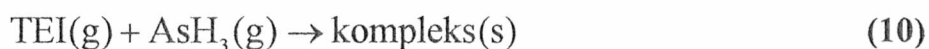
3.2. Mechanizm wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE.

3.2.1. Procesy zachodzące w poszczególnych strefach reaktora epitaksjalnego MOVPE.

W reaktorze epitaksjalnym MOVPE można wyróżnić w ogólności trzy strefy, w których zachodzą procesy wpływające na przebieg krystalizacji i jakość strukturalną warstw epitaksjalnych [51]:

I. Strefa mieszania reagentów uczestniczących w procesie krystalizacji.

W strefie tej często powstają związki addycyjne zwane kompleksami kwasowo-zasadowymi Lewisa, odpowiedzialne za pojawienie się na ściankach reaktora wytrąceń pewnej ilości materiału w fazie stałej. Przykładem może być reakcja trietyloindu z arsenowodorem [52]:



Powstawanie związków addycyjnych jest zjawiskiem niekorzystnym, gdyż powoduje:

- zmianę charakteru przepływu gazów w reaktorze;
- zaburzenie szybkości wzrostu, niejednorodność składu chemicznego i domieszkowania osadzanych materiałów półprzewodnikowych.

Powyższe zjawisko można ograniczyć, między innymi, przez obniżenie ciśnienia w reaktorze epitaksjalnym podczas procesu wzrostu (25÷100 Tr).

II. Strefa rozpadu termicznego (pirolizy) związków metaloorganicznych i związków wodorowych.

Związki metaloorganiczne (TMGa, TEGa, TMAI, TEAl, TMIn, TEIn) ulegają pirolizie w granicznej warstwie dyfuzyjnej (roz. 3.1.C), zanim jeszcze dotrą do podłoża krystalicznego [53]. Wodorki i związki metaloorganiczne pierwiastków V grupy układu okresowego (głównie związki arsenu i fosforu) są znacznie trwalsze i rozpad ich następuje dopiero na powierzchni grzanego podłoża krystalicznego, po przedyfundowaniu przez całą warstwę graniczną.

Przy krystalizacji związków półprzewodnikowych typu AIIIBV, stosunek ciśnień cząstkowych gazu będącego źródłem pierwiastka V grupy do gazu stanowiącego źródło pierwiastka III grupy układu okresowego jest dużo większy od jedności ($p_V / p_{III} \gg 1$). O szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej decyduje więc strumień dyfuzyjny (F_{III}) atomów pierwiastka III grupy, określony zależnością [51]:

$$F_{III} = D_{III} \cdot (p_{III}^0 - p_{III})/RTd \quad (11)$$

gdzie:

D_{III} - współczynnik dyfuzji pierwiastków III grupy układu okresowego w warstwie granicznej,
 p_{III}^0 - ciśnienie cząstkowe gazu będącego źródłem pierwiastka III grupy układu okresowego w głównym strumieniu gazu (przy wlocie do reaktora),
 p_{III} - ciśnienie cząstkowe w/w gazu w pobliżu frontu krystalizacji,
 R - stała gazowa (8,315 J/molK),
 T - temperatura wzrostu,
 d - grubość warstwy granicznej.

Współczynnik segregacji pierwiastków III grupy (k_{III}) jest dla wszystkich związków z grupy III-V typu $A1_xA2_{1-x}B$ zbliżony do jedności, gdyż współczynnik dyfuzji D_{III} we wzorze (11) w niewielkim stopniu zależy od rodzaju pierwiastka III grupy układu okresowego. Współczynnik segregacji określony jest wzorem 12 [51]:

$$k_{III} = c_{III}(s)/c_{III}(g) \quad (12)$$

gdzie:

$A1$ i $A2$ - pierwiastki III grupy układu okresowego,
 B - pierwiastki V grupy układu okresowego,
 $c_{III}(s)$, $c_{III}(g)$ - odpowiednio koncentracja atomów pierwiastków III grupy układu okresowego w fazie stałej i gazowej.

W zakresie średnich temperatur wzrostu (650÷800°C), w jakich prowadzona jest epitaksja warstw związków półprzewodnikowych typu AIIIBV metodą MOVPE, szybkość wzrostu warstwy oraz współczynnik segregacji atomów pierwiastków III grupy są ograniczone przez dyfuzję w fazie gazowej.

III. Powierzchnia płytki podłożowej.

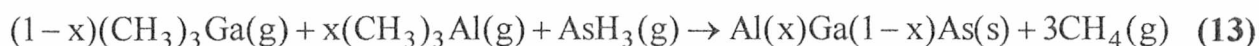
Procesy występujące na powierzchni płytki podłożowej wywierają istotny wpływ na właściwości strukturalne krystalizowanej warstwy, stopień zdefektowania i jakość morfologii powierzchni. Należą do nich:

- adsorpcja atomów lub cząsteczek reagentów gazowych,
- piroliza cząsteczek, które w całości dotarły do podłoża,
- migracja powierzchniowa zaadsorbowanych atomów i cząsteczek,
- wbudowanie w sieć krystaliczną atomowych składników warstwy,
- desorpcja atomów lub cząsteczek, które nie uległy wbudowaniu w sieć krystaliczną w sposób trwały.

3.2.2. Przebieg reakcji chemicznych podczas wzrostu warstw.

Wzrost warstw $Al_xGa_{1-x}As$ metodą MOVPE prowadzony jest najczęściej przy zastosowaniu trimetylogalu (TMGa), trimetyloglinu (TMAI) i arsenowodoru (AsH_3) jako związków źródłowych pierwiastków III i V grupy układu okresowego oraz wodoru jako gazu nośnego. W zakresie średnich temperatur procesu ($600\div 800^\circ C$), mechanizm wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ jest bardzo podobny do epitaksji GaAs (szczegółowy opis w pracach [1, 54]). Zawartość molowa "AlAs" (wartość x) w warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ jest proporcjonalna do koncentracji TMAI w reaktorze epitaksjalnym; szybkość wzrostu tych warstw ograniczona jest dyfuzją pierwiastków III grupy (Ga i Al) przez warstwę graniczną do powierzchni grzanego podłoża.

Reakcję chemiczną, opisującą proces osadzania warstw $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE, można zapisać ogólnie w następujący sposób [1]:



Występujące różnice pomiędzy wzrostem warstw $Al_xGa_{1-x}As$ i GaAs, przedstawiono poniżej [55]:

1. W zakresie wysokich temperatur szybkość wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ maleje (na skutek odparowania pierwiastków III grupy z powierzchni wzrostu) przy wyższych temperaturach (ok. $800^\circ C$ dla AlAs) niż dla warstw GaAs (ok. $750^\circ C$). Wynika to ze znacznie silniejszego wiązania As-Al niż As-Ga.
2. Koncentracja węgla w niedomieszkowanych warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ jest wyższa niż dla GaAs. Poziom zawartości węgla w warstwach AlAs, osadzanych ze związków źródłowych TMAI i AsH_3 , jest o ok. 3 rzędy wyższy (ponad $5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$ [55]) niż w warstwach GaAs, otrzymanych w tych samych warunkach z TMGa i AsH_3 .

Niekorzystne zjawisko znacznego zanieczyszczenia warstw $Al_xGa_{1-x}As$ węglem wynika przede wszystkim z zastosowania TMAI jako związku źródłowego glinu. Eliminację tego zjawiska można uzyskać między innymi przez zastosowanie alternatywnych organicznych prekursorów glinu (bardziej szczegółowe informacje na ten temat przedstawiono w rozdziale 3.3.1).

Piroliza TMAI, w przeciwieństwie do TMGa, nie została dotąd w pełni opisana. Nadal nie są znane dokładne wartości energii dysocjacji poszczególnych grup

metylowych z TMAI. W artykule [55] M.R. Leys przedstawił dwa możliwe warianty pirolizy TMAI:

I wariant - przebieg pirolizy TMAI zachodzi podobnie jak dla TMGa:

TMAI jest dimerem w fazie stałej, ciekłej i gazowej do temperatury 260°C [55]. W rejonie warstwy granicznej, przyległej do powierzchni grzanego podłoża, TMAI występuje już w postaci monomeru powstałego w wyniku reakcji rozpadu (14):



Następnym etapem pirolizy TMAI jest rozkład cząsteczki metal - grupa metylowa, który następuje na drodze homogenicznej, zgodnie z reakcjami (15) i (16):



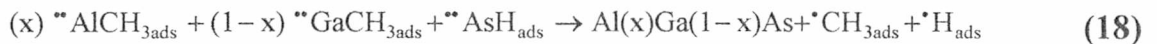
Z powodu braku dokładnych informacji odnośnie energii dysocjacji poszczególnych grup metylowych TMAI, nie wiadomo czy reakcje (15) i (16) zachodzą w fazie gazowej (jak dla TMGa), czy na powierzchni podłoża. Rodniki metylowe, powstające w wyniku reakcji (15) i (16) katalizują rozpad AsH_3 :



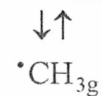
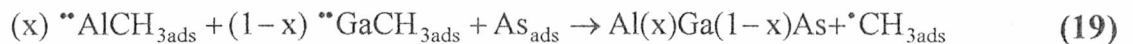
Ostatecznym produktem pirolizy AsH_3 jest rodnik AsH i atomowy As .

Formowanie epitaksjalnej warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ następuje w wyniku heterogenicznych reakcji powierzchniowych:

a) dla $0 < x < 1$:



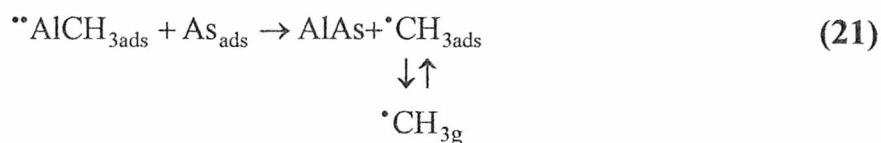
i (lub)



b) dla $x = 1$



i (lub)



Wysoka zawartość węgla, zwłaszcza w epitaksjalnych warstwach AlAs, świadczy o istnieniu kilku czynników ograniczających oderwanie ostatniej grupy metylowej od atomu glinu. W pracy [56] M.A. Tischler i inni tłumaczą powyższe zjawisko dużo silniejszym wiązaniem Al-CH₃ (ok. 65 kcal/mol) w porównaniu z wiązaniem Ga-CH₃ (ok. 57,5 kcal/mol).

II wariant - ostatecznym produktem rozkładu TMAI nie jest (jak dla TMGa) monometylek:

Inny mechanizm pirolizy TMAI przedstawił w pracy [57] A.J. Quimet. Stwierdził, że w wyniku rozkładu TMAI powstaje żółtawy, stały związek pośredni CH₃Al=CH₂, który po dalszym ogrzaniu rozpada się do metanu i stałego związku Al≡CH, zawierającego jednakowe ilości atomowe glinu, węgla i wodoru. Przebieg reakcji (15) i (16) z wariantu I będzie więc w tym wypadku następujący:



Niestety nie potwierdzono, czy rzeczywiście piroliza TMAI zachodzi w powyższy sposób, czy zgodnie z reakcjami (15) i (16). Procesy (22) i (23), wyraźnie podkreślające różnicę pomiędzy ostatecznym produktem rozkładu TMAI (Al≡CH) i TMGa (Ga-CH₃), na pewno lepiej tłumaczą wysokie zanieczyszczenia warstw AlAs węglem w porównaniu z warstwami GaAs.

3.2.3. Grubość i skład chemiczny epitaksjalnych warstw.

Precyzyjne kontrolowanie grubości, składu chemicznego i poziomu domieszkowania półprzewodnikowych warstw epitaksjalnych jest podstawowym zadaniem technologii wytwarzania struktur przyrządowych. Grubość warstw epitaksjalnych determinowana jest szybkością i czasem ich wzrostu. W zakresie średnich temperatur (600÷800°C), podobnie jak dla związków podwójnych GaAs i AlAs, szybkość wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ jest proporcjonalna do całkowitej koncentracji pierwiastków grupy III w reaktorze epitaksjalnym. Skład stopów $Al_xGa_{1-x}As$ określa się ogólnie stosunkiem stężenia

molowego prekursora glinu do całkowitego stężenia molowego źródeł pierwiastków grupy III. W pracy [58] R.R. Bradley i inni przedstawili następujące zależności szybkości wzrostu i składu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ od wyjściowych stężeń molowych prekursorów galu i glinu:

$$R = k \cdot ([TMGa] + 2[TMAI]) \quad (24)$$

$$x = K_2 \cdot \frac{[TMAI]}{[TMAI] + [TMGa]} \quad (25)$$

gdzie:

R - szybkość wzrostu warstwy $Al_xGa_{1-x}As$,

$[TMAI]$, $[TMGa]$ - odpowiednio wejściowe stężenia molowe trimetyloglinu i trimetylogalu w reaktorze MOVPE,

k , K_2 - stałe proporcjonalności zależne od systemu epitaksjalnego.

Cyfra 2 występująca we wzorze (24) przy stężeniu molowym $[TMAI]$ uwzględnia dimerową postać trimetyloglinu.

Dokładniejszą analizę kontroli grubości i składu związków potrójnych $Al_xGa_{1-x}As$, otrzymywanych metodą MOVPE przedstawili Yu. N. Makarov i A.I. Zhmakin w pracy [59]. W zakresie średnich temperatur, kiedy szybkość wzrostu warstw determinowana jest przede wszystkim dyfuzją reagentów poprzez warstwę graniczną, oparli swoje rozważania na następujących zależnościach:

$$V_g(t) = \frac{\rho}{M} \cdot \left[\frac{M_{GaAs}}{\rho_{GaAs}^s} \cdot J_{Ga}(t) + \frac{M_{AlAs}}{\rho_{AlAs}^s} \cdot J_{Al}(t) \right] \quad (26)$$

$$x(t) = \frac{J_{Al}(t)}{J_{Ga}(t) + J_{Al}(t)} \quad (27)$$

gdzie:

$V_g(t)$ - szybkość wzrostu warstwy $Al_xGa_{1-x}As$,

ρ - gęstość mieszaniny gazowej,

ρ_{GaAs}^s , ρ_{AlAs}^s - gęstość fazy stałej odpowiednio GaAs i AlAs,

M_{GaAs} , M_{AlAs} - masy cząsteczkowe GaAs i AlAs,

$I_{Ga}(t)$, $I_{Al}(t)$ - odpowiednio dyfuzyjne strumienie molowe galu i glinu w kierunku podłoża.

Ciekawą analizę sterowania wzrostem warstw epitaksjalnych $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE zaprezentował także Regis J. Betsch w pracy [60]. W rozważaniach założył przypadek gazu idealnego i całkowity brak reakcji pomiędzy poszczególnymi reagentami w objętości układu dozowania gazów (tzw. manifoldzie). Opierając się na powyższych założeniach Betsch określił szybkość przepływu wprowadzanego do reaktora epitaksjalnego związku metaloorganicznego w następujący sposób:

$$F = \frac{H \cdot p_m}{(p_s - p_m)} \quad (28)$$

gdzie:

F - ilość związku metaloorganicznego (równoznaczna z prędkością jego przepływu),
H - prędkość przepływu gazu nośnego (H_2) przez saturator ze związkiem metaloorganicznym,
 p_s - ciśnienie panujące w systemie MOVPE (lub ciśnienie w manifoldzie),
 p_m - ciśnienie cząstkowe związku metaloorganicznego.

Zdefiniowany w ten sposób parametr F, Betsch zastosował bezpośrednio do wzorów na szybkość wzrostu i skład warstw $Al_xGa_{1-x}As$ otrzymywanych techniką MOVPE:

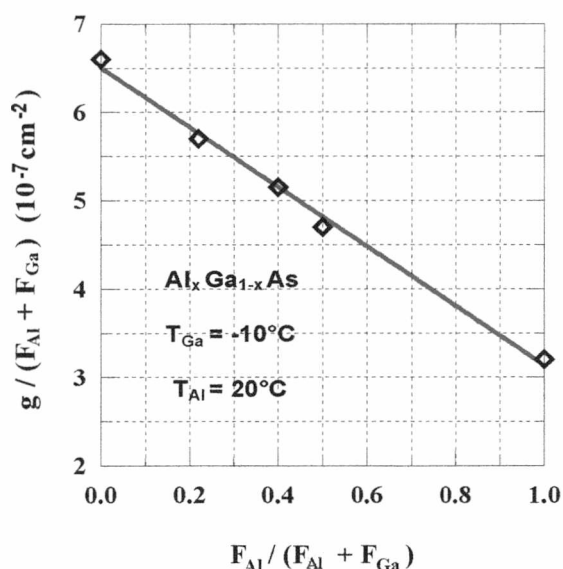
$$R = k \cdot (aF_G + bF_A) \quad (29)$$

$$x = \frac{bF_A}{aF_G + bF_A} = \frac{kbF_A}{R} \quad (30)$$

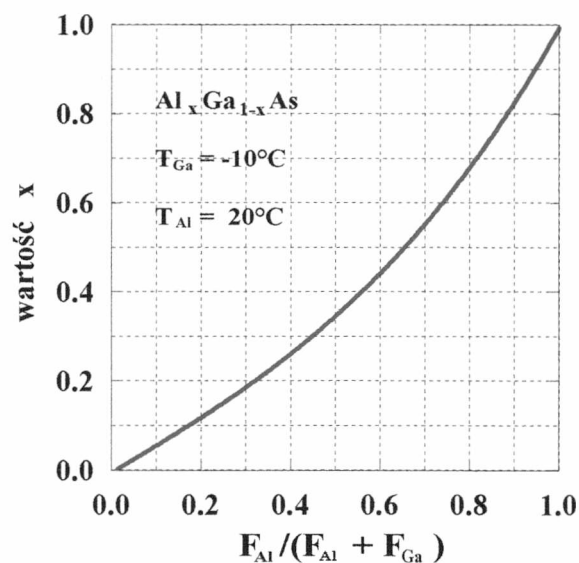
gdzie:

F_{Ga} i F_{Al} - odpowiednio ilość wprowadzanego do reaktora epitaksjalnego związku metaloorganicznego galu i glinu,
a i b - odpowiednio współczynniki przyłgnięcia atomów galu i glinu,
k - stała proporcjonalności zależna od systemu epitaksjalnego.

Na rys. 3.2 i 3.3 przedstawiono zależności znormalizowanej szybkości wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ ($g/(F_{Al}+F_{Ga})$) oraz ich składu (x) od stosunku ilości związku źródłowego glinu do całkowitej koncentracji związków metaloorganicznych wprowadzanych do reaktora MOVPE ($F_{Al}/(F_{Al}+F_{Ga})$) [61].



Rys. 3.2. Zależność znormalizowanej szybkości wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ od stosunku koncentracji TMAI do całkowitej koncentracji TMAI i TMGa w reaktorze epitaksjalnym [61].



Rys. 3.3. Zależność zawartości glinu w warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ od stosunku koncentracji TMAI do całkowitej koncentracji TMAI i TMGa w reaktorze epitaksjalnym [61].

3.3. Problemy związane z osadzaniem warstw $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE i sposoby ich rozwiązywania.

Jednym z najważniejszych problemów epitaksji warstw $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE jest zapewnienie ich wysokiej czystości. Rozwiązanie tego problemu jest trudniejsze niż w przypadku epitaksji GaAs, czy innych związków grupy IIIIV nie zawierających w swym składzie chemicznym glinu. Zanieczyszczenia warstw epitaksjalnych możemy ogólnie podzielić na [62]:

- a) zewnętrzne, niezależne od pirolizy prekursorów, związane bezpośrednio z zanieczyszczeniami środowiska wzrostu (gazy, związki metaloorganiczne, manifold, reaktor),
- b) wewnętrzne - związane bezpośrednio z produktami pirolizy stosowanych związków źródłowych.

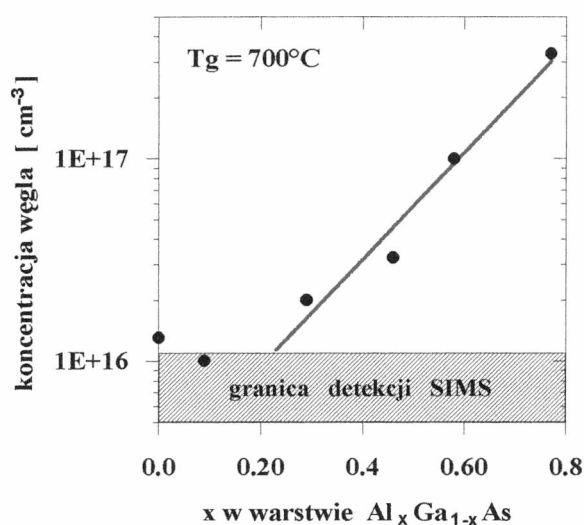
Do podstawowych zanieczyszczeń epitaksjalnych warstw $Al_xGa_{1-x}As$ z grupy a) należą tlen, krzem, cynk, natomiast głównym przedstawicielem zanieczyszczeń wewnętrznych (grupa b)) jest węgiel.

3.3.1. Autodomieszkowanie warstw węglem.

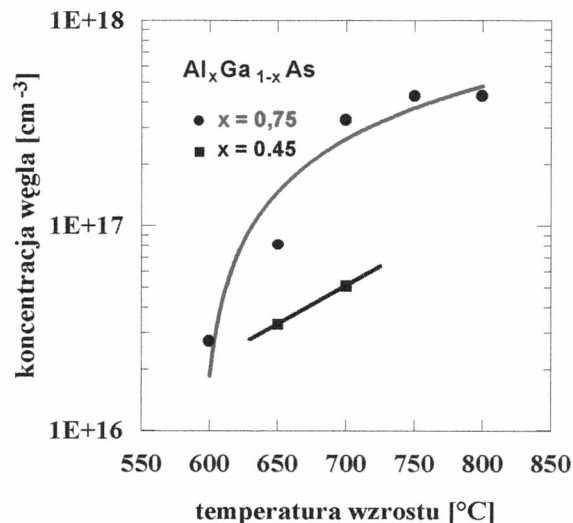
Dominującym zanieczyszczeniem warstw $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE jest węgiel, będący płytkim akceptorem. Nie jest on znaczącym centrum rekombinacji niepromienistej, ale wpływa w dużym stopniu na obniżenie ruchliwości elektronów [71]. Koncentracja węgla w warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ rośnie gdy:

- rośnie zawartość glinu w warstwach (rys. 3.4 [62]) (poziom węgla może osiągnąć nawet wartość ok. $10^{18}cm^{-3}$ w roztworach, osadzanych ze związków źródłowych TMGa i TMAI [62, 64]),
- rośnie temperatura wzrostu (szczególnie ostry wzrost koncentracji węgla w zakresie $T_g=600\div700^\circ C$ (rys. 3.5) [62]),
- maleje stosunek V/III (rys. 3.6 [70]),
- maleje ciśnienie w reaktorze MOVPE [64].

Rzadko stosuje się niższe temperatury epitaksji warstw $Al_xGa_{1-x}As$ z powodu niekorzystnego zjawiska tworzenia nadtlenu glinu. W pracy [67] wykazano dwukrotne obniżenie koncentracji węgla w stopach $Al_xGa_{1-x}As$ przez zastosowanie podłoża GaAs o orientacji (311)B.

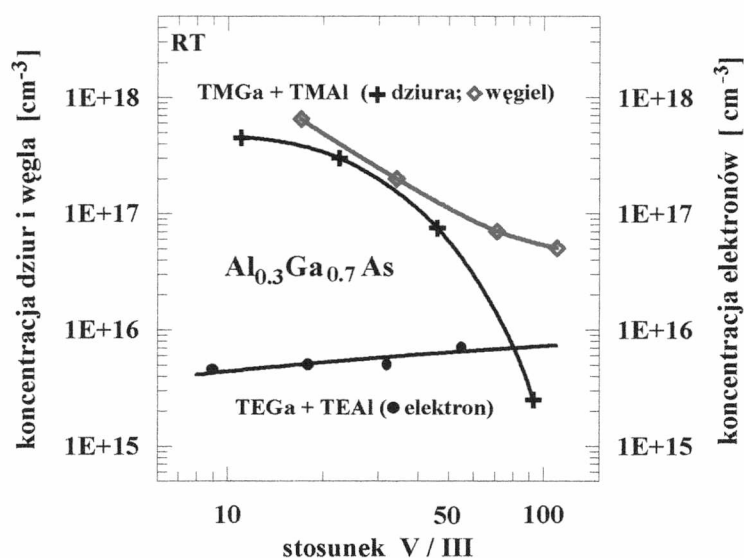


Rys. 3.4. Zależność koncentracji węgla w warstwach Al_xGa_{1-x}As od zawartości glinu (MOVPE) [62].



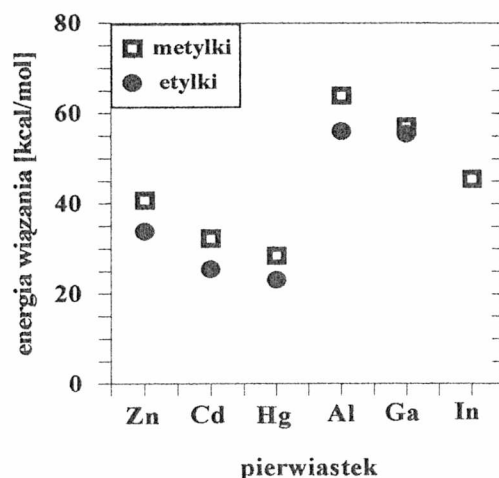
Rys. 3.5. Zależność koncentracji węgla w warstwach Al_xGa_{1-x}As od temperatury procesu wzrostu (MOVPE) [62].

Wzrost rodników wodorowych w reaktorze epitaksjalnym powoduje również znaczną redukcję zawartości węgla w warstwach Al_xGa_{1-x}As. Rodniki te reagują z aktywnymi rodnikami metylowymi, odpowiedzialnymi przede wszystkim za wprowadzanie węgla do krystalizującej warstwy [62].



Rys. 3.6. Zależność koncentracji nośników większościowych od stosunku V/III w niedomieszkowanych warstwach Al_xGa_{1-x}As osadzanych z: a) TMGa i TMAI (+ dziura; ♦) i b) TEGa i TEAl (•). Koncentracja węgla (♦) odpowiada warstwom osadzonym z zastosowaniem metylowych związków galu i glinu [72].

Najskuteczniejszą metodą eliminacji węgla z warstw Al_xGa_{1-x}As jest zastąpienie metylowych prekursorów galu i glinu nowymi związkami metaloorganicznymi, których piroliza zachodzi do atomowego glinu.



Rys. 3.7. Energie wiązań grup metylowych i etylowych z najczęściej stosowanymi pierwiastkami w technice MOVPE [68].

Zastosowanie metylków prowadzi do znacznego zanieczyszczenia warstw węglem z powodu silnego wiązania metal - grupa metylowa (rozdz. 3.2.2). Na rys. 3.7 [68] porównano energie wiązań grup metylowych i etylowych z najczęściej stosowanymi pierwiastkami w technice MOVPE. W tabeli 13 [64, 69, 70] zestawiono wpływ różnych związków metaloorganicznych na typ przewodnictwa i koncentrację nośników większościowych w niedomieszkowanych warstwach $Al_xGa_{1-x}As$, otrzymywanych metodą MOVPE.

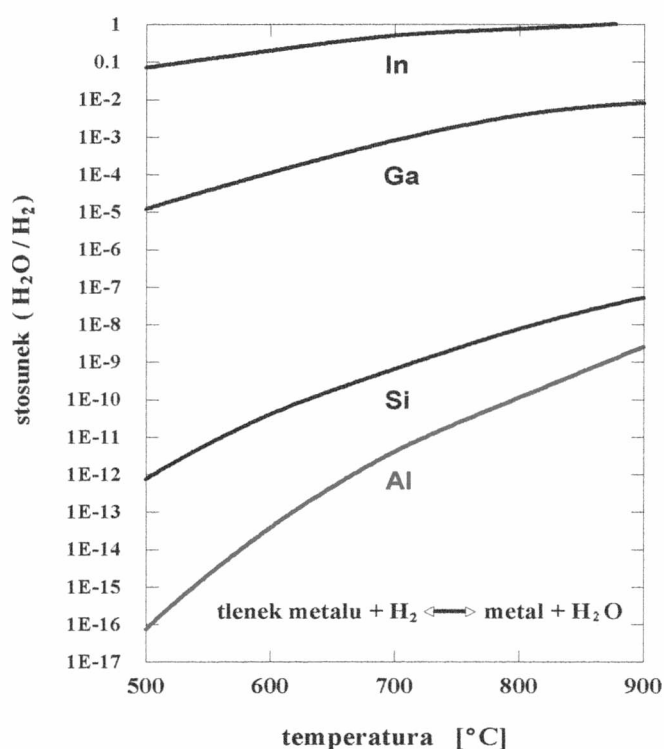
Tabela 13. Wpływ różnych związków metaloorganicznych galu i glinu na typ przewodnictwa i koncentrację nośników większościowych w niedomieszkowanych warstwach $Al_xGa_{1-x}As$, osadzanych w technice MOVPE [64, 69, 70].

technologia	x	stosowane związki metaloorganiczne	typ przewodnictwa	koncentracja nośników większościowych [cm^{-3}]
LP MOVPE	0,3	TEGa, TEAl	n	$5 \cdot 10^{15}$ (koncentracja węgla poniżej 10^{16} - pomiary SIMS) [70]
LP MOVPE	0÷0,9	TMGa, TMAAl	n	$6 \cdot 10^{15} \div 4 \cdot 10^{16}$ (węgiel nadal obecny - pomiary C-V, nawet dla małych wartości x) [64]
LP MOVPE	0÷0,5	TEGa, TMAAl	n	$5 \cdot 10^{15} \div 1,2 \cdot 10^{16}$ (węgiel nie jest dominującym zanieczyszczeniem-niskotemperaturowe pomiary PL) [64]
AP MOVPE	0,1÷0,3	TMGa, TBDMAI	n	$5 \cdot 10^{15}$ (Si z TBDMAI) [69]

3.3.2. Obecność tlenu i pary wodnej w środowisku wzrostu.

Warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ osadzane w technologii MOVPE są ekstremalnie czułe na śladowe zawartości tlenu i pary wodnej w środowisku wzrostu (gazy źródłowe, manifold, reaktor). Maksymalna zawartość tlenu nie dająca trwałych tlenków glinu (silne wiązanie

Al-O) jest znacznie mniejsza niż dla krzemu, galu czy indu [62]. Na rys. 3.8 [62] przedstawiono stosunek H_2O/H_2 w równowadze z różnymi pierwiastkami metalicznymi i ich tlenkami w funkcji temperatury. Wartości powyżej krzywych odpowiadają za utlenianie metali, wielkości leżące poniżej będą sprzyjały redukcji tlenków do pierwiastków metalicznych. Dla glinu w temperaturze 700°C , maksimum aktywności tlenu odpowiada ciśnieniu parcjalnemu tlenu poniżej 10^{-45} atm lub stosunkowi H_2O/H_2 (rys. 3.8) mniejszemu niż 10^{-11} (tzn. poniżej 0,01ppb [62]). Oznacza to, że stosunek H_2O/H_2 , który zapewnia osadzanie beztlennych warstw $Al_xGa_{1-x}As$ musi być na podobnym poziomie.



Rys. 3.8. Wartość stosunku H_2O/H_2 w równowadze termodynamicznej z różnymi pierwiastkami metalicznymi i ich tlenkami [62].

W przeciwieństwie do glinu, dla galu i indu w temperaturze 700°C wartość tego stosunku jest znacznie większa i wynosi odpowiednio 10^{-3} i 0,5.

Tlen w warstwach GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$ tworzy głębokie poziomy akceptoropodobne [62, 66], przyczyniając się do kompensacji intencjonalnych donorów i znacznego obniżenia wydajności fotoluminescencji. Tlen i para wodna są obecne prawie we wszystkich źródłach gazowych, stosowanych w technologii MOVPE (szczególnie w arsenowodorze). Koncentracja tlenu w osadzanych warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ może osiągnąć poziom 10^{20}cm^{-3} [71]. Tlen występuje często w związkach metaloorganicznych, tworząc z nimi alkoholany (np. dla TMAI będzie to metanolan - $(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3$, charakteryzujący

się znaczną prężnością par [62, 66]). Para wodna reaguje z TMAI, tworząc nielotne produkty jak Al_2O_3 i $Al(OH)_3$. Reakcje prekursorów wzrostu z tlenem i parą wodną, zachodzące w fazie gazowej lub (znacznie szybciej) na wewnętrznych powierzchniach reaktora, są często wykorzystywane w eliminacji tlenu (in-situ) ze środowiska wzrostu. Stringfellow [71] zastosował w tym celu system przegród grafitowych (z ang. *graphite baffles*) w górnej strefie pionowego reaktora MOVPE, poprawiając w znaczny sposób wydajność fotoluminescencji epitaksjalnych warstw $Al_xGa_{1-x}As$ (tabela 14 [71]). Kuech w pracy [62] przedstawił wersję reaktora poziomego, z wydzieloną komorą mieszania gazów i długim wlotem (ok. 35cm), do osadzania wysokiej czystości warstw $Al_xGa_{1-x}As$. Powszechnie stosuje się kilka metod w celu znacznej redukcji zawartości tlenu i pary wodnej w atmosferze wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$.

Najważniejsze z nich to [64]:

- doczyszczanie związków źródłowych przez zastosowanie sit molekularnych lub saturatorów z eutektycznym stopem Ga-In-Al,
- zastosowanie grzanych przegród grafitowych lub specjalnych stref grzewczych dla gazów źródłowych przed wprowadzeniem ich do reaktora,
- zastąpienie metylowych związków metaloorganicznych etylkami oraz obniżenie ciśnienia procesu,
- podwyższenie temperatury epitaksji (najbardziej optymalne parametry to $T_g=750\div 800^\circ C$ i stosunek $V/III \approx 40$ [66]).

Tabela 14. Wpływ przegród grafitowych na wydajność fotoluminescencji i koncentrację „tła” warstw $Al_xGa_{1-x}As$ ($T_g=750^\circ C$, $x=0,07$, $V/III=10$) [71].

ilość przegród grafitowych	$N_D - N_A$ [cm ⁻³]	I_{PL}/n
0	$5 \cdot 10^{15}$	< 0,1
1	$4 \cdot 10^{17}$	$0,25 \div 0,35$
3	$6 \cdot 10^{16}$	$0,5 \div 0,8$
6	$2 \cdot 10^{16}$	$0,8 \div 1,0$

gdzie: N_d – koncentracja aktywnych elektrycznie donorów,
 N_A – koncentracja aktywnych elektrycznie akceptorów,
 n – wypadkowa koncentracja nośników ładunku.

3.4. Domieszkowanie warstw $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE.

3.4.1. Koncentracja nośników ładunku w niedomieszkowanych warstwach.

W technice MOVPE najwięcej prac badawczych prowadzono przy zastosowaniu takich związków źródłowych jak TMGa, TMAI i AsH_3 . Koncentracja nośników w niedomieszkowanych warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ (tzw. koncentracja „tła”) jest uzależniona od parametrów wzrostu, szczególnie od [64, 73]:

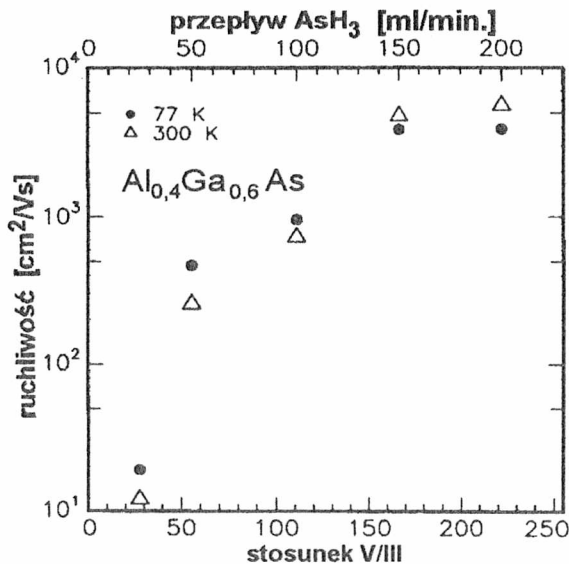
- stosunku molowego V/III,
- temperatury wzrostu T_g ,
- rodzaju i czystości stosowanych związków źródłowych.

Przy niskim stosunku V/III niedomieszkowane warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ są typu p (nieintencjonalne domieszkowanie węglem). Koncentracja dziur zmniejsza się ze wzrostem stosunku V/III i dla pewnej wartości krytycznej (V/III_k) następuje zmiana typu przewodnictwa z p na n, a koncentracja elektronów rośnie wraz z dalszym zwiększeniem tego stosunku.

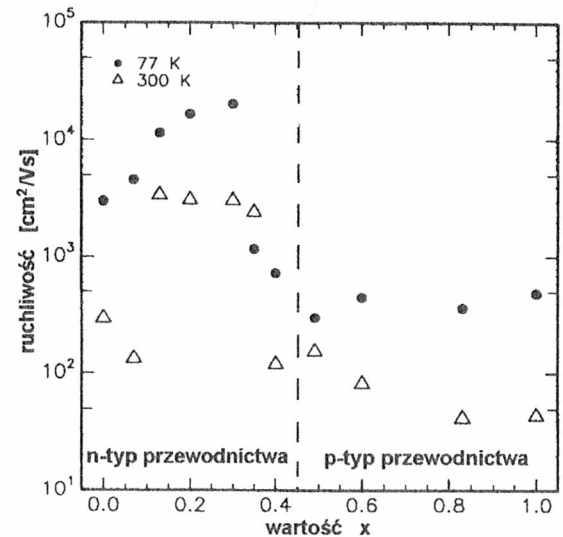
Ogólnie można wyróżnić dwa zasadnicze przypadki wpływu wartości stosunku molowego V/III na typ przewodnictwa i koncentrację nośników większościowych w warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ [64]:

1. Dla dużych wartości stosunku V/III n typ przewodnictwa i koncentracja elektronów rośnie liniowo z ciśnieniem cząstkowym arsenu.
2. Dla małych wartości stosunku V/III p typ przewodnictwa a koncentracja dziur rośnie wykładniczo z wartością parametru x.

Na rys. 3.9 przedstawiono zależność ruchliwości elektronów od stosunku V/III w niedomieszkowanych warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ ($x \leq 0,4$), otrzymanych w technice LPMOVPE dla temperatury $T_g = 700^\circ C$ [66]. Jako związki źródłowe stosowano TMAI, TMGa i AsH_3 . Najniższą koncentrację ($2 \cdot 10^{15} cm^{-3}$, 300K) i najwyższą ruchliwość ($11500 cm^2/Vs$, 77K) elektronów otrzymano dla stosunku molowego V/III=200. Natomiast najlepsze parametry optyczne (niskotemperaturowe pomiary PL) otrzymano dla stosunku V/III=110. Główne zanieczyszczenia powyższych warstw (pomiary SIMS) to tlen ($1 \div 2 \cdot 10^{17} cm^{-3}$), węgiel i krzem (oba na poziomie $10^{16} cm^{-3}$) [66]. Dla wartości $x > 0,4$ (przy stałym stosunku V/III=110) następuje zmiana typu przewodnictwa z n na p i spada ruchliwość nośników w wyniku rosnącego zanieczyszczenia warstw węglem (rys. 3.10) [66].



Rys. 3.9. Zależność ruchliwości elektronów od wartości stosunku molowego V/III w niedomieszkowanych warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [66].



Rys. 3.10. Wpływ parametru x na ruchliwość nośników i typ przewodnictwa w niedomieszkowanych warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [66].

Podsumowując, koncentracja nośników w niedomieszkowanych warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ zmienia się w szerokim zakresie (warstwy najczęściej mają typ przewodnictwa n z koncentracją nośników ok. 10^{16}cm^{-3} , a najlepsze posiadają koncentrację ok. 10^{15}cm^{-3}). Półizolacyjne warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ można otrzymać przez intencjonalne domieszkowanie tlenem lub heksakarbonylkiem chromu ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) [64].

3.4.2. Intencjonalne domieszkowanie warstw.

Intencjonalne domieszkowanie warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ jest znacznie trudniejsze niż w przypadku warstw GaAs. Szerokość przerwy energetycznej związku $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ rośnie bardzo szybko w zakresie przejść prostych tzn. dla $x \leq 0,37$ [73]. Z tego powodu, podobnie jak dla większości półprzewodników o szerokiej przerwie energetycznej (głównie związków II-VI), mogą wystąpić trudności w otrzymaniu silnie domieszkowanych warstw zarówno typu przewodnictwa n i p.

Najwięcej problemów technologicznych występuje podczas epitaksji warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ typu n. Wynikają one, przede wszystkim, z obecności tlenu i centrów DX w tych warstwach. Tlen łatwo kompensuje donory, wynikiem czego jest nieliniowa zależność poziomu domieszkowania od zawartości molowej domieszki donorowej w reaktorze epitaksjalnym [73]. Centra DX, obecne w warstwach n- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dla $x \geq 0,2$, powodują gwałtowny spadek koncentracji elektronów i wystąpienie efektu pozostałości fotoelektrycznej (PPC - Persistent PhotoConductivity) w obniżonych temperaturach [73, 78].

Zjawiska powyższe wpływają niekorzystnie na stabilną pracę przyrządów półprzewodnikowych, zawierających selektywnie domieszkowaną heterostrukturę $Al_xGa_{1-x}As$ /GaAs.

Poniżej przedstawiono główne źródła domieszek warstw GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$ w technice MOVPE i ich ogólną charakterystykę [15, 26, 56, 58, 73, 74, 79].

Domieszki typu p

a) węgiel [73]

- źródła: TMAs (trimetyloarsen), CCl_4 ,
- zakres koncentracji: $5 \cdot 10^{17} \div 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dla $0 \leq x \leq 0,3$;
- charakterystyka procesu domieszkowania:
 - dla CCl_4 koncentracja dziur jest proporcjonalna do szybkości przepływu CCl_4 ; rośnie z parametrem x i obniżaniem temperatury wzrostu T_g ,
 - dla TMAs słaba zależność domieszkowania od parametrów epitaksjalnego wzrostu;

zalety:

- mały współczynnik dyfuzji,
- brak „efektu pamięciowego”;

wady:

- niejednorodny rozkład domieszki dla wyższych koncentracji węgla $[C]$,
- niska sieciowa aktywacja elektryczna (ok. 5% dla $Al_xGa_{1-x}As$),
- „kurczenie” stałej sieciowej dla $[C] \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

b) cynk [15, 44, 63, 73]

- źródła: DEZn (dietylocynk), DMZn (dimetylocynk);
- zakres koncentracji: $10^{16} \div 10^{19} \text{ cm}^{-3}$;
- dyfuzyjność: $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (dla objętościowego GaAs), $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ (dla warstwy epitaksjalnej GaAs);
- charakterystyka procesu domieszkowania:
 - koncentracja dziur rośnie liniowo ze wzrostem koncentracji DEZn i DMZn, maleje natomiast ze wzrostem parametru x i temperatury epitaksji T_g ,
 - dla DEZn obserwujemy nasycenie przy koncentracji dziur ok. 10^{18} cm^{-3} ;

wady:

- stosunkowo duży współczynnik dyfuzji,

- obecność „efektu pamięciowego”, który można zredukować przez wygrzewanie reaktora w $T=750^\circ\text{C}$ przez 10 min w AsH_3 i H_2 .

c) magnez [15, 58]

- źródło: Cp_2Mg (dicyklopentadienyl magnezu);
- zakres koncentracji: $< 10^{16} \div 10^{19} \text{ cm}^{-3}$;
- współczynnik dyfuzji: $1,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ (GaAs);
- charakterystyka procesu domieszkowania:
 - koncentracja dziur rośnie liniowo ze wzrostem strumienia Cp_2Mg i ulega nasyceniu przy wartości ok. 10^{19} cm^{-3} ; rośnie z parametrem x i nie zależy od ułamka molowego V/III;

zalety: stosunkowo mały współczynnik dyfuzji.

d) beryl [15]

- źródło: DEBe (dietyloberyl);
- zakres koncentracji: $10^{16} \div 10^{19} \text{ cm}^{-3}$;
- charakterystyka procesu domieszkowania:
 - koncentracja dziur rośnie kwadratowo ze wzrostem ułamka molowego DEBe;

zalety: duża wydajność procesu domieszkowania.

Domieszki typu n **a) cyna [15, 26, 73, 79]**

- źródło: TMSn (tetrametylocyna);
- zakres koncentracji: $10^{15} \div k \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$;
- współczynnik dyfuzji: $8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ (bufor GaAs, $T_g=720^\circ\text{C}$), $7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ (n-GaAs, $T_g=720^\circ\text{C}$);
- charakterystyka procesu domieszkowania:
 - koncentracja elektronów rośnie liniowo ze wzrostem ułamka molowego TMSn ;
 - wydajność domieszkowania można podnieść o rząd dla $T_g = 850 \div 950^\circ\text{C}$;

zalety:

- mały „efekt pamięciowy”,
- mały współczynnik dyfuzji,
- mała energia aktywacji centrów DX (rozdz. 3.4.3).

b) tellur [15, 73, 79]

- źródło: DETe (dietylotellur);

- zakres koncentracji: $10^{15} \div k \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$;
- współczynnik dyfuzji: $2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ (n-GaAs, $T_g = 700^\circ\text{C}$);
- charakterystyka procesu domieszkowania:
 - koncentracja elektronów rośnie liniowo ze wzrostem ułamka molowego DETe; wydajność domieszkowania spada wolno ze wzrostem parametru x (od $2,8 \div 1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dla $0 < x < 0,6$);

zalety: mały współczynnik dyfuzji;

wady: obecność „efektu pamięciowego”, który można zredukować (podobnie jak dla cynku) o rząd przez wygrzewanie reaktora w $T=750^\circ\text{C}$ przez 10 min w AsH_3 i H_2 .

c) siarka (MBE) [15]

- źródło: H_2S ;
- zakres koncentracji: $10^{17} \div k \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$;

wady:

- bardzo słaba wydajność domieszkowania.

d) selen [15, 74]

- źródło: H_2Se ;
- zakres koncentracji: $10^{16} \div k \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$;
- charakterystyka procesu domieszkowania:
 - koncentracja elektronów rośnie liniowo ze wzrostem ułamka molowego H_2Se z odchyleniem do zależności kwadratowej dla mniejszych wartości tego ułamka i niższych temperatur wzrostu T_g . Wydajność domieszkowania spada ze wzrostem temperatury T_g .

wady: obecność efektu pamięciowego.

e) krzem [15, 73]

- źródło: SiH_4 , Si_2H_6 ;
- zakres koncentracji: $10^{16} \div 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (SiH_4);
- charakterystyka procesu domieszkowania:
 - koncentracja elektronów rośnie liniowo ze wzrostem ułamka molowego SiH_4 i Si_2H_6 z lekkim odchyleniem do zależności kwadratowej dla mniejszych wartości ułamka molowego SiH_4 i niższych temperatur wzrostu T_g . Dla Si_2H_6 mniejsza zależność (w porównaniu z SiH_4) wydajności domieszkowania od temperatury wzrostu T_g .

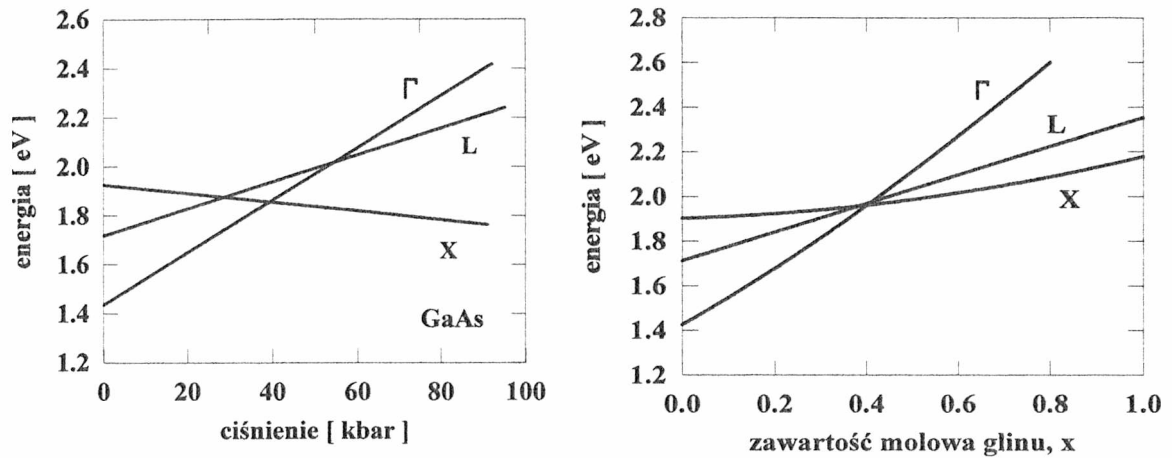
zalety: brak efektu pamięciowego i stosunkowo mały współczynnik dyfuzji.

3.4.3. Centra DX.

W stopach $n-Al_xGa_{1-x}As$ dla $x \geq 0,2$ domieszki pierwiastków grupy IV i VI układu okresowego tworzą głębokie poziomy defektów (tzw. centra DX), w przeciwieństwie do płytkich poziomów donorowych o energii jonizacji $E_d \approx 6$ meV, występujących w zakresie $x < 0,2$ [73, 78]. Dla x powyżej 0,22 [77] część donorów przechodzi w głębokie poziomy pułapkowe ($E_{dmax} \approx 150 \div 250$ meV) i koncentracja nośników (z pomiarów Halla w $T=300$ K) spada bardzo ostro wraz z dalszym wzrostem x . Specyficzne właściwości tych centrów zostały po raz pierwszy zaobserwowane w warstwach $n-Al_xGa_{1-x}As$ przez A.J. Springthorpe w 1975 roku [79]. Centra te, o charakterze metastabilnym, związane są z termicznie aktywowanymi procesami wychwytu i emisji elektronów (duża energia aktywacji $E_a \approx 0,3$ eV [74]) na zlokalizowanych stanach domieszka/defekt [76]. Prowadzi to do nieodwracalnych procesów takich jak znaczny spadek koncentracji elektronów swobodnych oraz trwałej zmiany (wzrostu) tej koncentracji po impulsowym oświetleniu półprzewodnika (wspomniany wcześniej efekt PPC) w niskich temperaturach (poniżej 100K). Dopiero podgrzanie próbki półprzewodnikowej do odpowiednio wysokiej temperatury zapewnia odwracalność procesów przejścia elektronów pomiędzy pasmem przewodnictwa i stanem zlokalizowanym typu DX. Centra DX zostały nazwane w ten sposób przez D.V. Langa, który sądził, że są to kompleksy utworzone przez atom donora (D) i defekt nieznanego pochodzenia (X), najprawdopodobniej wakans arsenowy [78]. Hipoteza ta została później odrzucona, udowodniono bowiem, że stany zlokalizowane typu DX związane są bezpośrednio z donorem podstawieniowym. Nazwa jednak pozostała z powodu szerokiego rozpowszechnienia w literaturze.

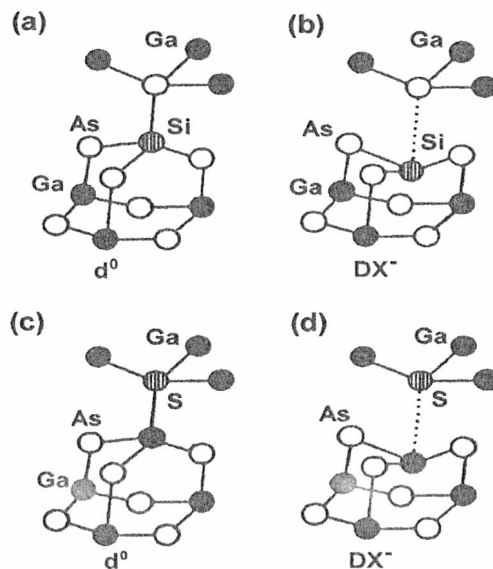
Powstawanie centrów DX w związkach $n-Al_xGa_{1-x}As$ dla $x \geq 0,2$ tłumaczone jest zmianą struktury pasma przewodnictwa wraz ze wzrostem zawartości glinu. Potwierdzeniem tej teorii jest pojawienie się tego typu defektów także w warstwach $n-GaAs$, pod wpływem wysokiego ciśnienia (>20 kbar [78]). Ciśnienie to powoduje zmianę struktury pasmowej $GaAs$ na podobną do tej, jaka występuje w stopach $Al_xGa_{1-x}As$ wraz ze wzrostem wartości x (rys. 3.10 [78]).

Interesujący model powstawania centrów DX, od strony mikroskopowej, przedstawił Chadi i Chang w pracy [80]. Wyróżniają oni dwa przypadki tworzenia stanów typu DX przez donory podstawieniowe (rys. 3.11):



Rys. 3.10. Zmiany struktury pasma przewodnictwa warstw GaAs pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego i warstw $Al_xGa_{1-x}As$ dla różnych parametrów x [78].

1. Centra DX utworzone przez domieszkę podstawiającą anion (np. siarka w GaAs czy $Al_xGa_{1-x}As$), kiedy lokalizacji elektronów towarzyszy przemieszczenie kationu (Ga i Al) sąsiadującego z domieszką do położenia międzywęzłowego (rys. 3.11c,d [77]). Jest to proces polegający na zerwaniu jednego wiązania oraz lokalizacji dwóch elektronów przez każde centrum domieszkowe. Donor w konfiguracji metastabilnej staje się centrum ujemnie naładowanym.
2. Centra DX utworzone przez donor w miejscu kationu (np. krzem w GaAs czy $Al_xGa_{1-x}As$) związane są z przesunięciem donora do położenia międzywęzłowego (rys. 3.11a, b [77]). Oba położenia przesuwanego się jonu oddzielone są barierą energetyczną, stąd wspomniana wcześniej aktywacja termiczna procesów wychwytu i emisji elektronów na/z centrum DX.



Rys. 3.11. Mikroskopowy model tworzenia centrów DX w-g Chadiego i Changa: (a), (b) - konfiguracja atomów dla donorów IV gr. układu okresowego (Si); (c), (d) - dla donorów VI gr. układu okresowego (S) [77].

Centra DX występują w szerokiej klasie półprzewodników, niezależnie od techniki epitaksjalnego wzrostu. Wpływają w istotny sposób na procesy domieszkowania, zarówno typu n jak i typu p przewodnictwa (w tym ostatnim przypadku mówi się o tzw. centrach AX). W pracy [81] wykazano znaczną redukcję centrów DX w warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ domieszkowanych cyną (Sn), otrzymanych techniką MOVPE, w wysokich temperaturach wzrostu ($T_g = 850\div 950^\circ C$).

W tabeli 15 przedstawiono energie aktywacji centrów DX w epitaksjalnych warstwach n-GaAs i n- $Al_xGa_{1-x}As$, otrzymanych w technice MOVPE, LPE oraz MBE, domieszkowanych różnymi donorami [78].

Tabela 15. Energie aktywacji centrów DX w epitaksjalnych warstwach n-GaAs i n- $Al_xGa_{1-x}As$ [78].

próbka	technika wzrostu	koncentracja nośników większościowych [cm^{-3}]	energia aktywacji centrów DX [eV]	energia aktywacji centrów DX w domieszkowanych warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ (Si, Ge, Sn, S, Se, Te) [eV]
GaAs:Si	MOVPE	$2 \cdot 10^{17}$	0,32 (p = 28 kbar)	0,43 (x = 0,430)
GaAs:Ge	MOVPE	$1 \cdot 10^{17}$	0,28 (p = 20 kbar)	0,33 (x = 0,430)
GaAs:Sn	LPE	$4 \cdot 10^{17}$	0,16 (p = 28 kbar)	0,21 (x = 0,434)
GaAs:S	MOVPE	$2 \cdot 10^{17}$	0,39 (p = 28 kbar)	0,28 (x = 0,302)
GaAs:Se	MOVPE	$3 \cdot 10^{17}$	—	0,28 (x = 0,301)
GaAs:Te	MBE	$1 \cdot 10^{17}$	0,23 (p = 31 kbar)	0,28 (x = 0,304)

Na podstawie krytycznej analizy danych literaturowych, dotyczących warunków osadzania heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ w technice MOVPE, określono wstępnie ramowy zakres parametrów technologicznych epitaksji warstw GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$ oraz zdefiniowano podstawowe ograniczenia w procesach ich wzrostu. Otrzymane wyniki analizy były podstawą planowania eksperymentu i optymalizacji procesu technologicznego.

ROZDZIAŁ IV

KONSTRUKCJA BADAWCZEGO STANOWISKA TECHNOLOGICZNEGO

Wszystkie badania epitaksjalnego wzrostu heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ prowadzono na stanowisku MOVPE z poziomym reaktorem AIX200 R&D firmy AIXTRON. Układ sterowania i dozownik gazów technologicznych zaprojektowano i wykonano w Instytucie Techniki Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej w ramach Grantu PBZ 101-01-12. Reaktor AIX200 R&D umożliwia sterowanie temperaturą wzrostu od 30 do 840°C przy ciśnieniu atmosferycznym. System dozowania gazów umożliwia jednocześnie stosowanie dziewięciu źródeł gazowych, w tym czterech związków metaloorganicznych. Autorka pracy uczestniczyła we wstępnych pracach badawczych mających na celu weryfikację przyjętego rozwiązania systemu MOVPE i optymalizację topologii układu dozującego gazy technologiczne.

4.1. Dozownik gazów technologicznych.

Schemat dozownika gazów technologicznych przedstawiono na rys.4.1 [82]. Zastosowano konfigurację typu „VENT-RUN”, umożliwiającą niezależne podawanie, sterowanie i kontrolę przepływami gazów w dwóch liniach dozownika: wyciągowej i reaktorowej. Taka topologia połączeń linii gazowych zapewnia:

- radykalne zmniejszenie dyfuzji wstecznej,
- otrzymanie ostrych granic rozdziału pomiędzy różnymi rodzajami warstw przez szybkie przełączanie ustabilizowanych przepływów gazów technologicznych z linii wyciągowej na reaktor.

Dozownik składa się z następujących podstawowych elementów:

1. 22 regulatory przepływu masy gazów (MFCs: Mass Flow Controllers) produkcji firmy MKS i BRONKHORST, o szczelności helowej ($10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ Pa/s}$) i zakresach od 10 do 15000 sml/min. (standardowych mililitrów; 760 Tr, 20°C).
2. 4 sterowniki ciśnienia (PCs: Pressure Controllers) firmy BRONKHORST w węzłach dozownika ze związkami metaloorganicznymi. Zapewniają one stabilizację ciśnienia w saturatorach ze związkami metaloorganicznymi.
3. 22 zawory pneumatyczne firmy QUALIFLOW. Stosowane zawory pneumatyczne, normalnie otwarte i normalnie zamknięte, odpowiadają za odcinanie, przełączanie

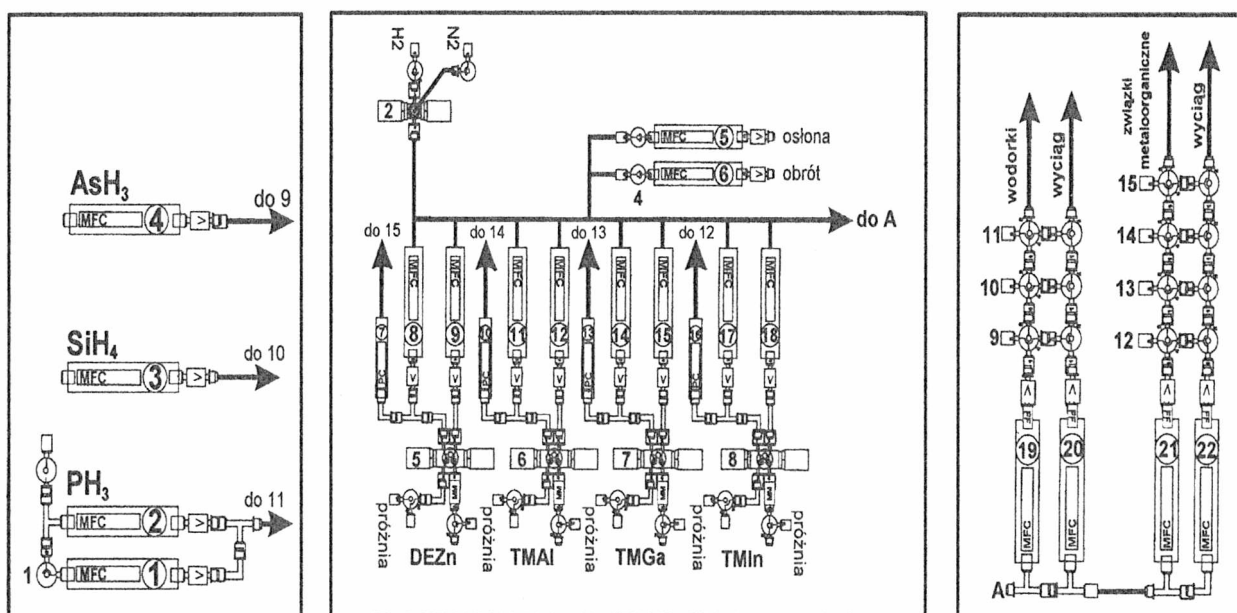
i dołączanie linii gazowych dozownika. Zawory te opisano dokładnie w pracy [54].

Stanami zaworów pneumatycznych steruje 16 zaworów elektromagnetycznych.

4. 12 zaworów odcinających służących do szybkiego otwarcia lub zamknięcia następujących linii gazowych dozownika:

- ze związkami metaloorganicznymi (podczas ich eksploatacji),
- azotowej i wodorowej oraz arsenowodorowej i fosforowodorowej.

Linie gazowe połączone są z zaworami i regulatorami przepływu masy oraz sterownikami ciśnienia za pomocą złącz VCR.



Rys.4.1. Schemat dozownika gazów systemu MOVPE z reaktorem AIX200 R&D [82].

4.2. Materiały konstrukcyjne elementów dozownika.

Podstawowym materiałem części gazowej jest stal nierdzewna SS316L, wewnętrznie polerowana elektrochemicznie. Saturatory dla związków metaloorganicznych wykonano ze stali nierdzewnej 1H18N9T.

4.3. Źródła gazów i związków metaloorganicznych.

Gaz postojowy i gaz nośny (roboczy)

Gazem płuczącym, postojowym (stand-by), jest azot o sumarycznej zawartości tlenu i pary wodnej poniżej 1ppm. Źródłem azotu jest generator azotu niemieckiej firmy Carbo Tech Anlagenbau GmbH. Czystość poniżej 1ppm uzyskuje się dzięki dodatkowemu doczyszczaniu azotu za pomocą dwóch szeregowo połączonych

oczyszczalników sorbcyjnych, przy czym główną funkcję odtleniania pełnią kolumny z adsorbentem miedziowym (DEOXO). Bezpośrednio przed doprowadzeniem do stanowiska azot doczyszczany jest przez filtr typu SORBAL firmy ALPHAGAZ [83]. Czystość azotu kontrolowano miernikiem zawartości tlenu firmy SERVOMEX oraz miernikiem zawartości pary wodnej firmy SHAW. Gaz nośny wodór wytwarzany jest przez generator wodoru G1 angielskiej firmy JOHNSON MATTHEY. Zapewnia on czystość wodoru na poziomie $6^{1/2}$ N przy poborze $1\text{ m}^3/\text{h}$ [84].

Gazy reakcyjne

W technologii osadzania heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ stosowano następujące źródła gazowe w postaci wodorków:

- arsenowodór jako źródło pierwiastka V grupy układu okresowego. Wykorzystywano mieszaninę gazową (10% AsH_3 w H_2) o czystości Electronic Grade firmy AIR PRODUCTS,
- silan jako źródło krzemu, który stanowi domieszkę typu n. Stosowano również mieszaninę gazową (100ppm SiH_4 w H_2) o czystości Electronic Grade firmy ALPHAGAZ.

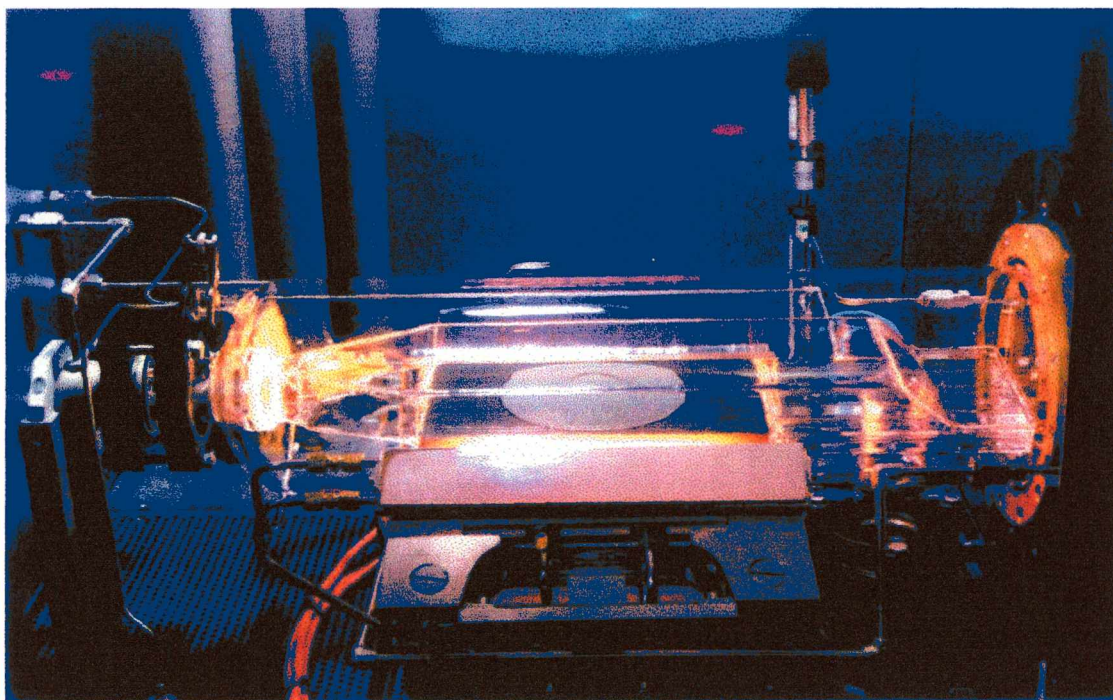
Źródła metaloorganiczne

Wszystkie źródła metaloorganiczne znajdują się w saturatorach ze stali nierdzewnej, utrzymywanych w stałych temperaturach, zależnych od stosowanego związku. Saturatory umieszczone są w chłodziarkach z elementami Peltier'a, z możliwością regulacji i stabilizacji temperatury z dokładnością $\pm 0,1\text{K}$. W prowadzonych badaniach stosowano następujące związki metaloorganiczne:

1. Trimetylogal (TMGa) jako źródło galu. Stosowano TMGa o czystości nie gorszej niż 6N (wyniki analizy spektralnej), wytworzony w Instytucie Chemii Organicznej Politechniki Warszawskiej oraz firmy MORTON.
2. Trimetyloglin (TMAI) jako źródło glinu, o czystości nie gorszej niż 6N firmy EPICHEM i MORTON.
3. Dietylocynk (DEZn) jako źródło cynku, który stanowi domieszkę typu p, o czystości 6N firmy ALPHAGAZ.

4.4. Reaktor epitaksjalny.

Badania prowadzono w reaktorze epitaksjalnym AIX200 R&D firmy AIXTRON (rys.4.2). Podłoże umieszczane jest na obrotowym dysku grafitowym. Gazem napędzającym dysk jest wodór (przepływ wodoru ok. 200ml/min. zapewnia ponad 60obr./min.). Dysk grafitowy grzany jest radiacyjnie za pomocą pięciu lamp halogenowych (każda o mocy 1,2kW). Reaktor składa się z dwóch podstawowych elementów kwarcowych: zewnętrznej rury o przekroju kołowym, pełniącej funkcję płaszcza chłodzącego, oraz wewnętrznej, głównej komory reaktora o przekroju prostokątnym. Wszystkie procesy osadzania prowadzono w atmosferze wodoru przy ciśnieniu atmosferycznym.



Rys. 4.2. Reaktor epitaksjalny AIX200 R&D firmy AIXTRON.

4.5. Układ grzania.

Zastosowano grzanie radiacyjne, wykorzystujące promieniowanie pięciu lamp halogenowych, ogniskowane na grafitowej podstawie za pomocą pięciu zwierciadeł. Elektroniczny system sterowania i regulacji mocą lamp firmy AIXTRON zapewnia uzyskanie stabilnej temperatury podłoża w zakresie od 30 do 840°C z dokładnością $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

4.6. System sterowania procesem wzrostu.

Sterowanie procesem epitaksjalnego wzrostu odbywa się za pomocą komputera PC współpracującego ze sterownikiem własnej konstrukcji. Sterownik składa się z trzech jednoukładowych mikrokomputerów. Każdy proces przebiega według wcześniej zaprojektowanego programu, który jest przesyłany z komputera do sterownika. Sterownik odpowiada za poprawną realizację programu, umożliwia także, niezależną od komputera, ingerencję w przebieg procesu w trakcie wykonywania danego programu.

W trakcie przebiegu epitaksjalnego wzrostu można sterować składem atmosfery gazowej w reaktorze i czasami poszczególnych etapów osadzania. Możliwa jest też realizacja zmian przepływu gazów według z góry określonej, malejącej lub rosnącej, funkcji liniowej.

ROZDZIAŁ V

BADANIE WARUNKÓW WZROSTU HETEROSTRUKTUR $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$

Technologia osadzania związków potrójnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ jest trudniejsza niż epitaksja warstw GaAs. Związane jest to przede wszystkim z dużym powinowactwem glinu do tlenu (patrz rozdz. 3.3.2). Zwiększa to wymagania w stosunku do czystości całego systemu epitaksjalnego, zwłaszcza gazów technologicznych (konieczna czystość na poziomie kilkudziesięciu ppb). Związki potrójne $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ mają gorsze właściwości (głównie optyczne) w porównaniu z warstwami GaAs. Wynika to z obecności tlenu w tych stopach (słabsze widma fotoluminescencji) oraz większej zawartości węgla (zwłaszcza w warstwach osadzanych z zastosowaniem związków metylowych: TMGa i TMAI). Dlatego koniecznym było niezależne określenie optymalnych warunków wzrostu dla warstw GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

W tym rozdziale opisano metodykę otrzymywania heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, w tym niskowymiarowych, o podwyższonej jakości (bardzo dobre parametry strukturalne, optyczne i elektrofizyczne), przeznaczonych do konstrukcji nowoczesnych przyrządów optoelektronicznych i mikrofalowych. Zakres prowadzonych badań obejmował:

1. Określenie korelacji pomiędzy parametrami wzrostu heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$.
2. Optymalizację procesów domieszkowania warstw epitaksjalnych GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w zakresach użytecznych, przeznaczonych do konstrukcji struktur przyrządowych.

W prowadzonych eksperymentach autorka wykorzystywała dane literaturowe oraz szeroki zakres doświadczeń własnych [85,86,87,88], zdobytych podczas uczestnictwa w pracach badawczych nad wzrostem homoepitaksjalnych warstw GaAs (niedomieszkowanych i domieszkowanych) oraz heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ i GaAs/Si, osadzanych na stanowisku MOVPE z reaktorem pionowym.

Wszystkie procesy przeprowadzono na stanowisku technologicznym MOVPE z reaktorem poziomym AIX200 R&D firmy AIXTRON. Badania skoncentrowano przede wszystkim na określeniu stopnia wbudowywania się glinu w stopach potrójnych, średniej szybkości wzrostu v_g warstw GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ oraz ich właściwości strukturalnych, elektrycznych i optycznych w zależności od następujących parametrów procesu:

- T_g – temperatura procesu wzrostu warstw,

- V_{H_2RUN} - całkowity przepływ wodoru przez reaktor (linie RUN dozownika),
- V_{AsH_3} - wartość przepływu arsenowodoru,
- $V_{H_2/TMGa}$ - przepływ wodoru przez saturator z TMGa,
- $V_{H_2/TMAI}$ - przepływ wodoru przez saturator z TMAI.

Parametry stałe wszystkich procesów to:

- $T_{TMGa} = -10,0 \pm 0,1^\circ C$ (temperatura źródła TMGa),
- $T_{TMAI} = 18,0 \pm 0,1^\circ C$ (temperatura źródła TMAI),
- $PC_{TMGa} = 200$ (ustawienie kontrolera ciśnienia w węźle dozownika z TMGa. Wartość ta zapewnia nadciśnienie 0,2 atm w saturatorze z TMGa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego),
- $PC_{TMAI} = 200$ (ustawienie nadciśnienia w węźle dozownika z TMAI),
- $V_{H_2VENT} = 200 \text{ ml/min.}$ (przepływ wodoru przez linie VENT dozownika),
- $V_{H_2OBRÓT} = 100 \text{ i } 200 \text{ ml/min.}$ (przepływ wodoru napędzającego grafitowy dysk z podłożem epitaksjalnym).

5.1. Przygotowanie podłoży.

Do badań stosowano podłoża arsenkowogalowe, półizolacyjne i domieszkowane tellurem, o średnicach 1,5 i 2" i orientacji krystalograficznej (100) z odchyłką od 2,5 do 4° w kierunku [011]. Podczas badań nie stwierdzono wpływu zmiany odchyłki podłoża na parametry wzrostu heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$. Podłoża miały następujące parametry:

- jednostronnie polerowane,
- rezystywność ok. $10^7 \Omega \text{cm}$ (podłoża półizolacyjne),
- koncentracja domieszki typu n w zakresie $7 \cdot 10^{17} \div 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (podłoża domieszkowane tellurem),
- powierzchniowa koncentracja defektów (EPD: Etch Pit Density) od $k \cdot 10^3 \div k \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$,
- grubość: $400 \pm 25 \mu\text{m}$.

Przed procesem epitaksjalnego wzrostu wszystkie podłoża były myte zgodnie z opracowaną, standardową procedurą:

1. Mycie w ciepłym (ok. $50^\circ C$) kwasie siarkowym H_2SO_4 przez 5min..
2. Płukanie w wodzie dejonizowanej i suszenie.

3. Mycie w ciepłym trójchloroetylenie (TRI) w ultradźwiękach przez 5min., płukanie w wodzie dejonizowanej i suszenie.
4. Mycie w ciepłym acetonie w ultradźwiękach, płukanie w wodzie dejonizowanej i suszenie.
5. Mycie w ciepłym alkoholu izopropylowym.
6. Suszenie.
7. Trawienie w roztworze $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ (12 : 1 : 1) w temperaturze $55^\circ C$ przez 2min. (szybkość trawienia ok. $2,5\mu m/min.$).
8. Płukanie w ciepłym alkoholu izopropylowym i suszenie.
9. Ważenie podłoża przed procesem epitaksji na wadze firmy SARTORIUS.
10. Odtlenienie powierzchni w roztworze HCl: alkohol izopropylowy (1 : 10) w temperaturze $80^\circ C$ przez 5min..
11. Kilkakrotne płukanie w alkoholu izopropylowym zakończone gotowaniem w czystym alkoholu.

Bezpośrednio po wyjęciu z gorącego izopropanolu i wysuszeniu podłoża ładowano do reaktora epitaksjalnego i rozpoczynano proces wzrostu.

5.2. Dobór parametrów osadzania warstw GaAs i AlAs.

Badania epitaksji heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ rozpoczęto od analizy wzrostu związków podwójnych GaAs i AlAs. Określenie indywidualnych kinetyk wzrostu stopów podwójnych miało na celu:

- porównanie szybkości wzrostu obu badanych stopów,
- niezależną ocenę wpływu czystości stosowanych źródeł metaloorganicznych na parametry strukturalne i elektryczne roztworów podwójnych.

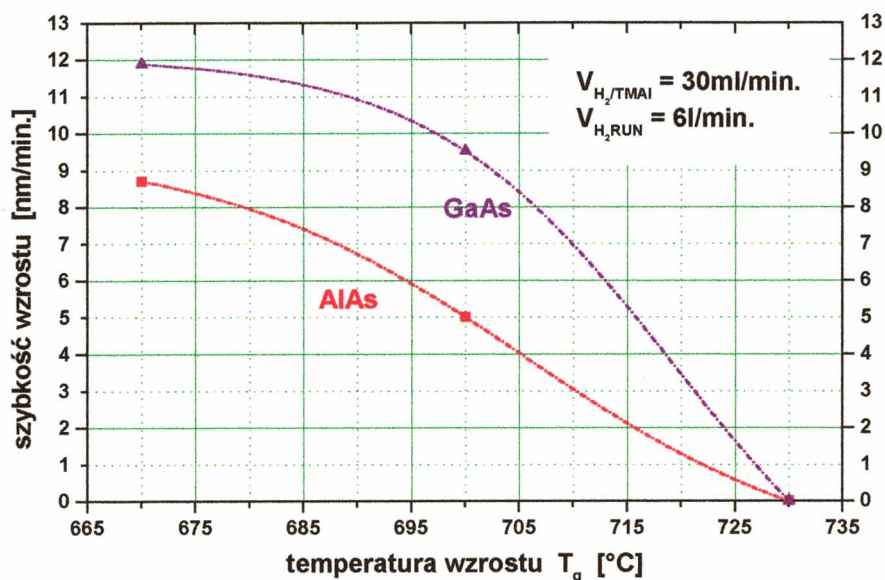
Skoncentrowano się głównie na określeniu zależności średniej szybkości wzrostu $\bar{v}_g$ warstw GaAs i AlAs od temperatury procesu. Warstwy zawierające w swym składzie glin muszą być osadzane w stosunkowo wysokich temperaturach (powyżej $700^\circ C$), aby ograniczyć wbudowywanie się tlenu, odpowiedzialnego za pogorszenie widm fotoluminescencji i dezaktywację intencjonalnych domieszek. Należy jednak podkreślić, że stosowanie wyższych temperatur procesu zwiększa prawdopodobieństwo powstawania wakansów arsenowych, co z kolei wpływa na zwiększenie zanieczyszczenia warstw węglem.

5.2.1. Zależność średniej szybkości wzrostu warstw od temperatury procesu.

Zbadano zależność średniej szybkości wzrostu warstw GaAs i AlAs od temperatury procesu osadzania ($\bar{v}_g=f(T_g)$) w zakresie od 670 do 730°C. Na półizolacyjnych podłożach GaAs, opisanych na wstępie niniejszego rozdziału, osadzano niedomieszkowane struktury testowe: **AlAs-GaAs_{cap}** (warstwa zabezpieczająca glin przed utlenieniem). Początkowo badania prowadzono dla następujących parametrów procesu:

- $T_g = 670, 700, 730^\circ\text{C}$,
- $V_{H_2\text{RUN}} = 6\text{l/min.}$,
- $V_{AsH_3} = 300\text{ml/min.}$,
- $V_{H_2/TMGa} = 10/50\text{ml/min.}$ (10ml/min. odpowiada przepływowi wodoru przez saturator z TMGa, 50ml/min. odpowiada przepływowi wodoru, który dodawany jest do w/w przepływu na wylocie z saturatora. Powoduje on jedynie zwiększenie prędkości liniowej przepływu wodoru nasyconego parami TMGa i szybsze doprowadzenie go do reaktora epitaksjalnego),
- $V_{H_2/TMAI} = 30/100\text{ml/min.}$ (wartości te odnoszą się odpowiednio do przepływów wodoru jak opisano wyżej dla saturatora z TMGa).
- $\tau_{AlAs} = 30\text{min.}$ (czas wzrostu warstwy AlAs),
- $\tau_{cap} = 8\text{min.}$ (czas wzrostu warstwy zabezpieczającej).

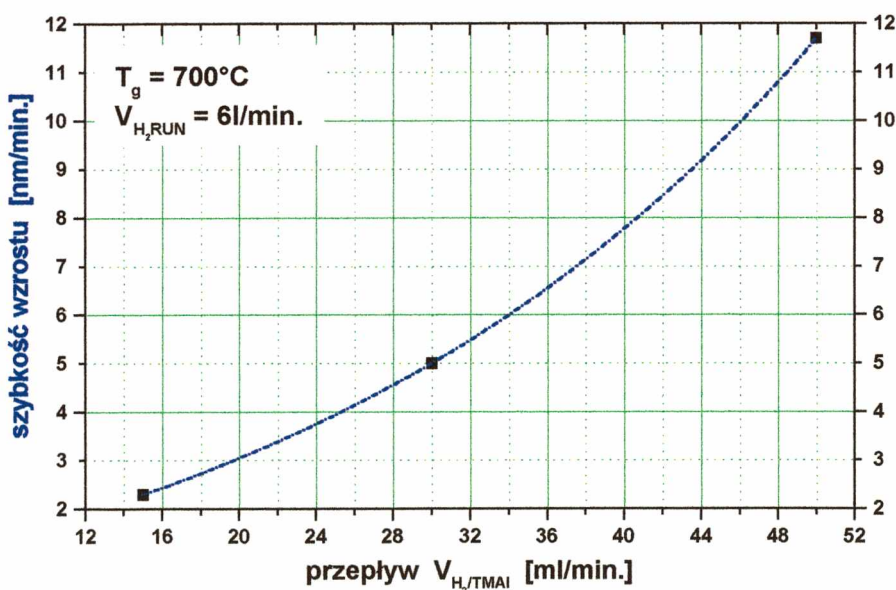
Zależność $\bar{v}_g=f(T_g)$ w zakresie temperatur od 670 do 730°C dla warstw GaAs i AlAs przedstawiono na rys. 5.1. W zakresie 670 do 700°C szybkość wzrostu warstw GaAs spada z 11,9nm/min. do 9,5nm/min. (o ok. 20%), natomiast dla warstw AlAs szybkość ta maleje z 8,7nm/min. do 5nm/min. (o ok. 42%). Dla temperatury $T_g=730^\circ\text{C}$ nie wystąpił znaczący (powyżej błędu wagi SARTORIUS) przyrost masy podłoża po procesie epitaksji, co świadczy o braku procesu osadzania zarówno arsenku galu jak i arsenku glinu. Najlepszą morfologię powierzchni posiadały warstwy osadzane w 700°C i w tej temperaturze zbadano zależność średniej szybkości wzrostu warstw AlAs od stężenia TMAI. Na podstawie wcześniej przeprowadzonych eksperymentów (praca [89]) oszacowano optymalną wartość stężenia TMGa, która odpowiada przepływowi $V_{H_2/TMGa}=10/50\text{ml/min.}$.



Rys. 5.1. Zależność średniej szybkości wzrostu warstw GaAs i AlAs od temperatury procesu wzrostu.

5.2.2. Zależność szybkości wzrostu warstw AlAs od stężenia TMAI.

Zbadano zależność średniej szybkości wzrostu warstw AlAs od stężenia TMAI w reaktorze epitaksyjnym ($v_g = f(V_{\text{H}_2/\text{TMAI}})$) dla przepływów $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}} = 15, 30, 50/100\text{ml/min.}$ i temperatury $T_g = 700^\circ\text{C}$ (rys. 5.2.). Pozostałe parametry procesu odpowiadają wartościom przedstawionym w poprzednim rozdziale. Obserwuje się eksponencjalną zależność średniej szybkości wzrostu warstw AlAs (od 2,3 nm/min. do 11,7 nm/min.) wraz z rosnącym stężeniem TMAI w reaktorze epitaksyjnym (zmiana przepływu $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}$ od 15/100 do 50/100 ml/min.).



Rys. 5.2. Zależność średniej szybkości wzrostu warstw AlAs od wartości przepływu $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}$.

5.2.3. Określenie optymalnej wartości przepływu wodoru przez reaktor epitaksjalny.

Ze względu na brak procesu wzrostu warstw GaAs i AlAs w temperaturze powyżej 730°C, zdecydowano się początkowo na zwiększenie wartości stosunku V/III, przez podwyższenie przepływu arsenowodoru V_{AsH_3} z 300 na 500ml/min.. Przeprowadzony test osadzania warstwy GaAs dla przepływu $V_{AsH_3}=500\text{ml/min.}$ i temperatury $T_g=750^\circ\text{C}$ nie przyniósł znaczącej zmiany średniej szybkości wzrostu (tylko 3,9nm/min.). Obserwowano natomiast zdecydowane pogorszenie morfologii powierzchni. Wyniki powyższego eksperymentu wykluczyły możliwość znacznego obniżenia średniej szybkości wzrostu warstw, w zakresie wyższych temperatur procesu, na skutek zwiększonej desorpcji arsenu z powierzchni osadzanej warstwy. Następnym krokiem było zwiększenie prędkości liniowej przepływu reagentów przez reaktor epitaksjalny. Zwiększono wartość przepływu V_{H_2RUN} z 6l/min. do 11l/min.. Założono, że w zakresie wyższych temperatur procesu (bez zwiększenia prędkości liniowej przepływu reagentów przez reaktor epitaksjalny) piroliza związków źródłowych zachodzi w znacznym stopniu w obszarze wlotowym reaktora, przed ich dostarczeniem do podłoża. Przeprowadzono proces testowy wzrostu niedomieszkowanej struktury epitaksjalnej: GaAs (bufor)–AlAs–GaAs „cap”, dla następujących parametrów procesu:

- $T_g = 750^\circ\text{C}$,
- $V_{H_2RUN} \approx 11\text{l/min.}$,
- $V_{AsH_3} = 500\text{ml/min.}$,
- $V_{H_2/TMGa} = 10/50\text{ml/min.}$,
- $V_{H_2/TMAI} = 30/500\text{ml/min.}$,
- $\tau_{GaAs(bufor)} = 20\text{min.}$,
- $\tau_{AlAs} = 30\text{min.}$,
- $\tau_{cap} = 10\text{min.}$.

Na podstawie badań dyfrakcji rentgenowskiej wysokiej rozdzielczości określono wartość średniej szybkości wzrostu warstwy GaAs na poziomie 6nm/min. (wzrost o ok. 54% w stosunku do poprzedniej wartości $V_{H_2RUN}\approx 6\text{l/min.}$) a dla warstwy AlAs 5,2nm/min., przy zachowaniu bardzo dobrej morfologii powierzchni. Testem jakości otrzymanej technologii było wytworzenie struktury reflektora Bragga z zastosowaniem 5-ciu dwuwarstw GaAs/AlAs.

Pomiary pojemnościowo-napięciowe wszystkich warstw GaAs i AlAs, osadzanych w zakresie temperatur 670 do 750°C, wykazywały n typ przewodnictwa o koncentracji swobodnych nośników ładunku na poziomie 10^{15}cm^{-3} (GaAs) i poniżej 10^{16}cm^{-3} (AlAs). Wyniki te potwierdzają niską koncentrację węgla w osadzanych heterostrukturach GaAs/AlAs.

5.2.4. Reflektor Bragga na bazie dwuwarstw GaAs/AlAs.

Wykonanie epitaksjalnej struktury reflektora Bragga na bazie warstw GaAs/AlAs pozwoliło:

- określić stopień jednorodności grubości osadzanych warstw GaAs i AlAs i ich składu chemicznego (niejednorodność grubości osadzanych warstw w przypadku reflektora Bragga nie powinna przekraczać 2%, patrz rozdz. 2.4.5),
- ocenić przydatność otrzymanej technologii do wykonywania struktur optoelektronicznych z rezonansowym wzmocnieniem optycznym typu RCE MSM, RCE PIN, VCSEL.

Wykonano reflektor Bragga dla długości charakterystycznej $\lambda=500\text{nm}$ (wartość projektowana), składającego się z pięciu dwuwarstw: **5×[GaAs (28,9nm)/AlAs (37,1nm)]**, dla następujących parametrów procesu:

- $T_g = 750^\circ\text{C}$,
- $V_{\text{H}_2\text{RUN}} \approx 11\text{l/min.}$,
- $V_{\text{AsH}_3} = 500\text{ml/min.}$,
- $V_{\text{H}_2/\text{TMGa}} = 10/50\text{ml/min.}$,
- $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}} = 30/500\text{ml/min.}$,
- $\tau_{\text{GaAs(bufor)}} = 20\text{min.}$,
- $\tau_{\text{AlAs}} = 7,2\text{min.}$,
- $\tau_{\text{GaAs}} = 4,8\text{min.}$,
- $\tau_{\text{przedmuch}} = 2\text{min.}$ (czas przedmuchu reaktora pomiędzy wzrostem kolejnych warstw, w celu uzyskania ostrych granic rozdziału. W tym czasie wodór nasycony związkami metaloorganicznymi przełączany jest z linii RUN na VENT).

Wartości grubości warstw GaAs i AlAs w zakresie widzialnym oszacowano na podstawie poniższych zależności [37]:

$$d_{\text{AlAs}}(\lambda) = -29,03 + 0,15\lambda - 4,48 \cdot 10^{-5}\lambda^2 \quad [\text{nm}] \quad (31)$$

$$d_{\text{GaAs}}(\lambda) = -36,66 + 0,16\lambda - 6,61 \cdot 10^{-5}\lambda^2 \quad [\text{nm}] \quad (32)$$

Badania rentgenowskie potwierdziły bardzo dobrą jakość krystalograficzną otrzymanej struktury. Zmierzono standardowe widmo odbicia reflektora w zakresie falowym $\lambda=435\div588\text{nm}$. Charakter widma oraz wartość współczynnika odbicia R na poziomie 60% odpowiada danym literaturowym dla tego typu zwierciadeł Bragga [39,90,91]. Wykonano dodatkowo jeszcze dwa reflektory na 600 i 870nm, składające się z 10 par warstw AlAs/GaAs. Struktury te były osadzane w temperaturze $T_g=760^\circ\text{C}$ dla przepływu $V_{\text{AsH}_3}=350\text{ml/min.}$, pozostałe parametry wzrostu były identyczne jak dla technologii reflektora na 500nm. Dokładne wyniki pomiarów otrzymanych reflektorów przedstawiono w rozdziale 6. Opracowana technologia zwierciadeł Bragga została zastosowana w strukturach przyrządowych detektorów z rezonansowym wzmocnieniem optycznym RC MSM (rozd. 7.1.1).

5.3. Kinetyka wzrostu niedomieszkowanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Większość zastosowań przyrządowych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ wymaga kontrolowanego wzrostu niedomieszkowanych i domieszkowanych związków potrójnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dla wartości x z zakresu od 0 do 0,3. Wyższa zawartość glinu w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (najczęściej nie przekraczająca wartości 0,7) stosowana jest w warstwach ograniczających półprzewodnikowych laserów heterozłączowych. W poprzednim rozdziale określono optymalny zakres parametrów dla wzrostu związków podwójnych GaAs i AlAs, czego potwierdzeniem było otrzymanie poprawnej struktury reflektora Bragga. Dalszym etapem prowadzonych badań była analiza kinetyki wzrostu związków potrójnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, w zakresie składów stosowanych w konstrukcji współczesnych przyrządów optoelektronicznych. Głównym celem tych badań było określenie optymalnej temperatury procesu wzrostu, zapewniającej najlepsze parametry optyczne osadzanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Najczulszą metodą, która pozwala na ocenę jakości tych parametrów jest fotoluminescencja i ona stanowiła podstawę określenia optymalnego zakresu temperaturowego wzrostu związków $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

5.3.1. Zależność średniej szybkości wzrostu i składu warstw od temperatury procesu epitaksji.

Zbadano zależność średniej szybkości wzrostu i składu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ od temperatury procesu epitaksji ($\bar{v}_g, x = f(T_g)$) dla następujących parametrów:

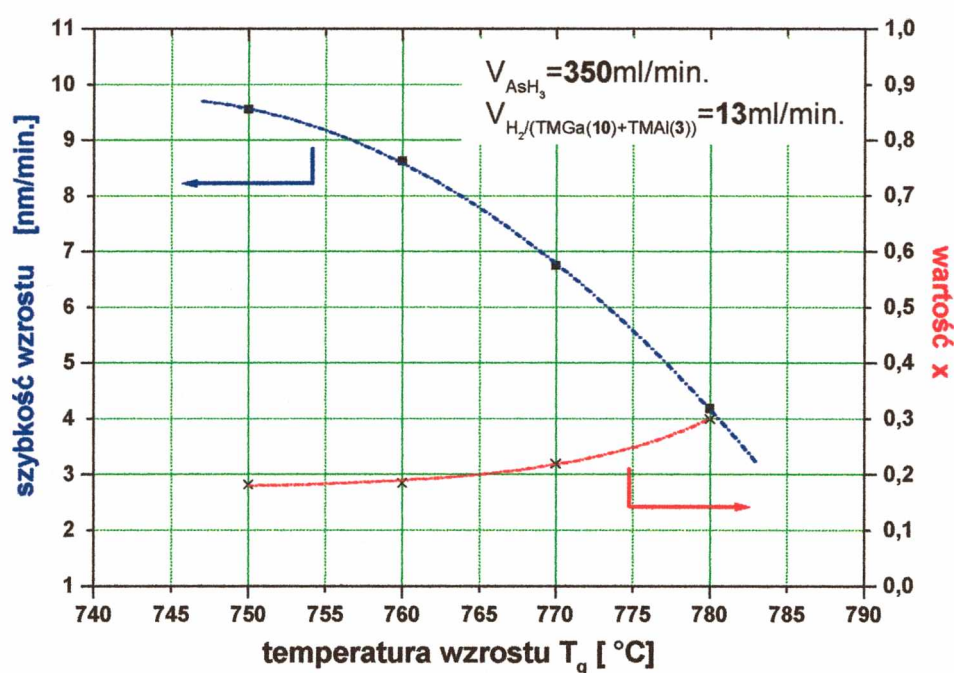
- $T_g = 725, 750, 760, 770, 780^\circ C$,
- $V_{H_2RUN} \approx 11 l/min.$,
- $V_{AsH_3} = 350$ i $500 ml/min.$,
- $V_{H_2/TMGa} = 10/50 ml/min.$,
- $V_{H_2/TMAI} = 3/500$ i $10/500 ml/min.$,
- $\tau_{GaAsbufor} = 20 min.$,
- $\tau_{Al_xGa_{1-x}As} = 40 min.$,
- $\tau_{cap} = 10 min.$

Na podłożach GaAs, domieszkowanych tellurem, osadzano niedomieszkowane struktury testowe: GaAs (bufor)- $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs „cap”. Właściwości otrzymanych warstw badano przy wykorzystaniu następujących metod pomiarowych:

- pomiary pojemnościowo-napięciowe (elektrochemiczny profilery PN 4300 firmy Bio-Rad i sonda rtęciowa) - parametry elektrofizyczne [92],
- pomiary dyfrakcji rentgenowskiej wysokiej rozdzielczości HRXRD (**H**igh **R**esolution **X-Ray** **D**iffraction: dyfraktometr rentgenowski typu MRD-HRD firmy Philips) - parametry strukturalne,
- pomiary fotoluminescencji PL, spektroskopia fotoodbiciowa PR (**P**hoto**R**eflectance), pomiary energetycznego współczynnika odbicia (R) i spektroskopia fotowoltaiczna PVS (przystawka elektrochemicznego profilera firmy Bio-Rad) – parametry optyczne i własności pasmowej struktury elektronowej.

Wykonano procesy dla wartości przepływu $V_{H_2/TMAI}=10 ml/min.$ w temperaturze $T_g=725$ i $750^\circ C$. Badania rentgenowskie potwierdziły wysoką jakość strukturalną obu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ przy zawartości glinu odpowiednio 0,34 i 0,47 oraz średniej szybkości wzrostu 14,5 i 8,8 nm/min.. Obniżenie szybkości wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ z podwyższaniem temperatury wynika ze spadku szybkości wzrostu stopów podwójnych, zwłaszcza GaAs. M. R. Leys [55] tłumaczy to zjawisko zwiększoną desorpcją galu z powierzchni wzrostu (słabsze wiązanie Ga-As niż Al-As, rozdz. 3.2.2.), natomiast G. B. Stringfellow

[68] wzrostem aktywności homogenicznych reakcji pomiędzy częściowo rozłożonym TMGa i AsH_3 . Podobnie należy tłumaczyć większą zawartość glinu w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, osadzanych w zakresie wyższych temperatur procesu. Stosunkowo wysoka zawartość glinu w otrzymanych warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ zadecydowała o zmniejszeniu wartości przepływu $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}$ z 10 na 3 ml/min.. Zmiana ta pozwoliła na zmniejszenie wartości parametru x z poziomu 0,47 do 0,2 dla temperatury $T_g=750^\circ\text{C}$. Dla tej wartości przepływu zbadano zależność średniej szybkości wzrostu i parametru x warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ od temperatury procesu T_g , w zakresie od 750 do 780°C (próbki nr AX28, AX29, AX30, AX31 (rys.5.3)). W celu zwiększenia szybkości wzrostu warstw w tym przedziale temperaturowym zmniejszono wartość przepływu V_{AsH_3} z 500 na 350 ml/min. (dla $T_g=750^\circ\text{C}$ wzrost średniej szybkości wzrostu z 7,4 nm/min. na 9,6 nm/min.; rozdz. 5.3.2). Na charakterystyce (rys. 5.3) obserwujemy spadek średniej szybkości wzrostu warstw z wartości 9,6 nm/min. do 4,2 nm/min. przy jednoczesnym wzroście parametru x od wartości 0,18 do 0,3 (pomiaru HRXRD).



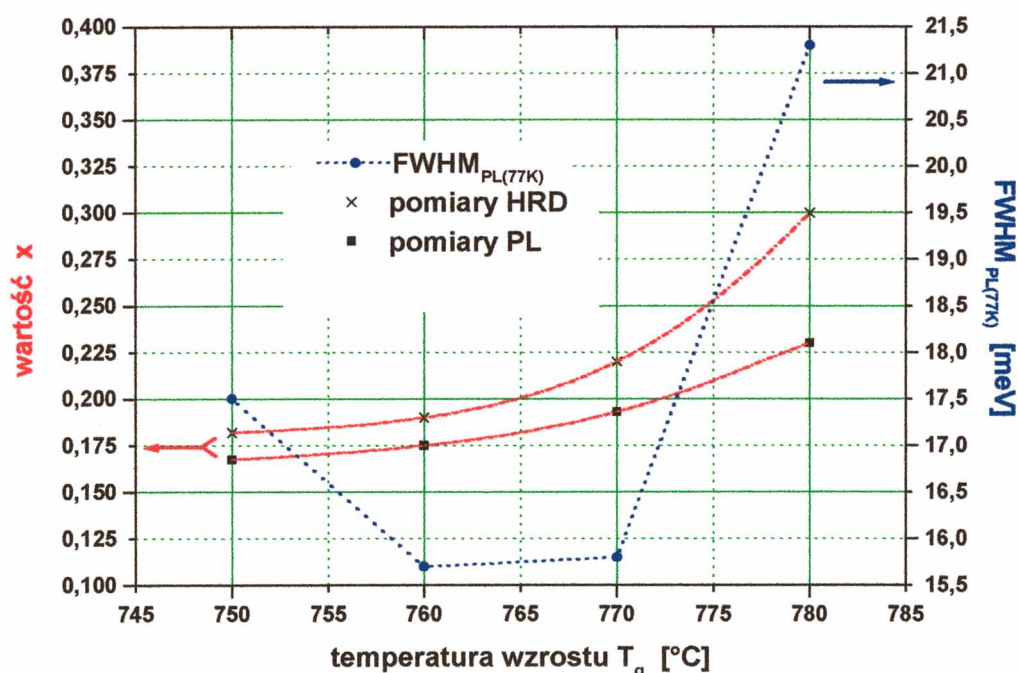
Rys. 5.3. Zależność średniej szybkości wzrostu i parametru x warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ od temperatury procesu epitaksji T_g .

W tabeli 16 zestawiono wartości parametru x , w badanym zakresie temperatur, wyznaczone na podstawie wyników pomiarów rentgenowskich (HRXRD), fotoluminescencji (PL) i widm absorpcji fotowoltaicznej (PVS).

Tabela 16. Wartość parametru x w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, osadzanych w zakresie temperatur $T_g = 750 \div 780^\circ\text{C}$, wyznaczone na podstawie badań rentgenowskich (HRXRD), fotoluminescencji (PL) i widm absorpcji fotowoltaicznej (PVS).

temperatura epitaksji [°C]	750	760	770	780
metoda pomiarowa				
HRXRD (300K)	0,18	0,19	0,22	0,30
PL (17K)	0,16	0,17	0,19	0,22
PL (77K)	0,17	0,17	0,20	0,22
PVS (300K)	0,17	0,20	0,22	0,27

Największą rozbieżność obserwowano pomiędzy pomiarami rentgenowskimi i fotoluminescencyjnymi. Na rys. 5.4 przedstawiono wartości parametrów x , dla rozpatrywanego zakresu temperatur, określone za pomocą badań rentgenowskich i fotoluminescencji ($T = 16$ i 17K). Wartości tych parametrów są większe w przypadku badań rentgenowskich, szczególnie w zakresie wyższych temperatur procesu. Pomiary parametrów x za pomocą widm PVS praktycznie pokrywają się z wynikami pomiarów rentgenowskich. Pomiary rentgenowskie potwierdziły bardzo dobrą jakość strukturalną wszystkich warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Optymalną temperaturę wzrostu $T_g = 760^\circ\text{C}$ określono na podstawie analizy zmierzonych widm fotoluminescencji (rozdz. 6.3.3.).



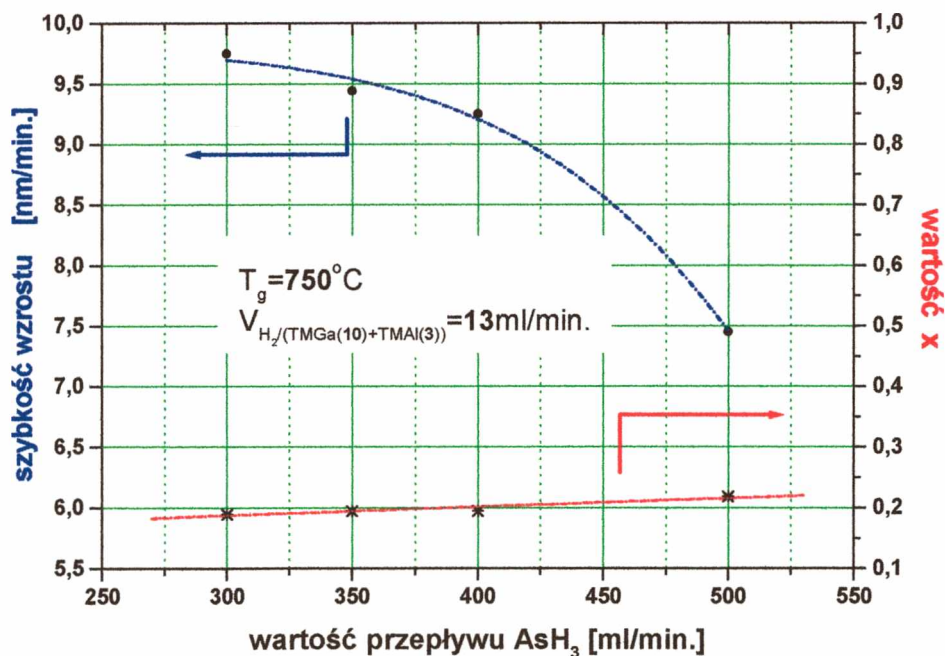
Rys. 5.4. Zależność zawartości glinu w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ określona na podstawie badań HRXRD ($\times$) i PL (16 i 17K) ($\blacksquare$) oraz szerokości połówkowej widm fotoluminescencji FWHM_{PL} ($\bullet$) od temperatury procesu wzrostu T_g .

5.3.2. Zależność średniej szybkości wzrostu i składu warstw od stężenia arsenowodoru.

Na podstawie wcześniejszych eksperymentów stwierdzono spadek szybkości wzrostu warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ przy znacznym zwiększeniu stężenia AsH_3 w reaktorze epitaksjalnym. Obserwacje te zadecydowały o zbadaniu zależności średniej szybkości wzrostu i składu warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w funkcji przepływu arsenowodoru $\bar{v}_g$, $x = f(V_{\text{AsH}_3})$ (rys.5.5). Badania przeprowadzono dla następujących parametrów procesu:

- $V_{\text{AsH}_3} = 300, 350, 400, 500 \text{ ml/min.}$,
- $T_g = 750^\circ\text{C}$,
- $V_{\text{H}_2\text{RUN}} \approx 11 \text{ l/min.}$,
- $V_{\text{H}_2/\text{TMGa}} = 10/50 \text{ ml/min.}$,
- $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}} = 3/500 \text{ ml/min.}$,
- $\tau_{\text{GaAsbufor}} = 50 \text{ min.}$,
- $\tau_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} = 40 \text{ min.}$,
- $\tau_{\text{cap}} = 0,58 \text{ min.}$

Na półizolacyjnych podłożach GaAs osadzano niedomieszkowane struktury testowe: GaAs (bufor)- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs „cap”.



Rys. 5.5. Zależności średniej szybkości wzrostu i parametru x warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w funkcji przepływu arsenowodoru V_{AsH_3}

Na podstawie otrzymanej zależności (rys. 5.5) widać wyraźnie spadek średniej szybkości wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ z wartości 9,6nm/min. do 7,4nm/min. i nieznaczny wzrost parametru x od wartości 0,19 do 0,22 w zakresie przepływu V_{AsH_3} od 300 do 500ml/min.. Gwałtowny spadek szybkości osadzania związków potrójnych $Al_xGa_{1-x}As$ obserwowano w przedziale wartości V_{AsH_3} od 400 do 500ml/min., podczas gdy w zakresie od 300 do 400ml/min. jest on nieznaczny (od 9,6nm/min. do 9,2nm/min.). Na podstawie powyższej analizy określono optymalną wartość przepływu V_{AsH_3} na poziomie 350ml/min..

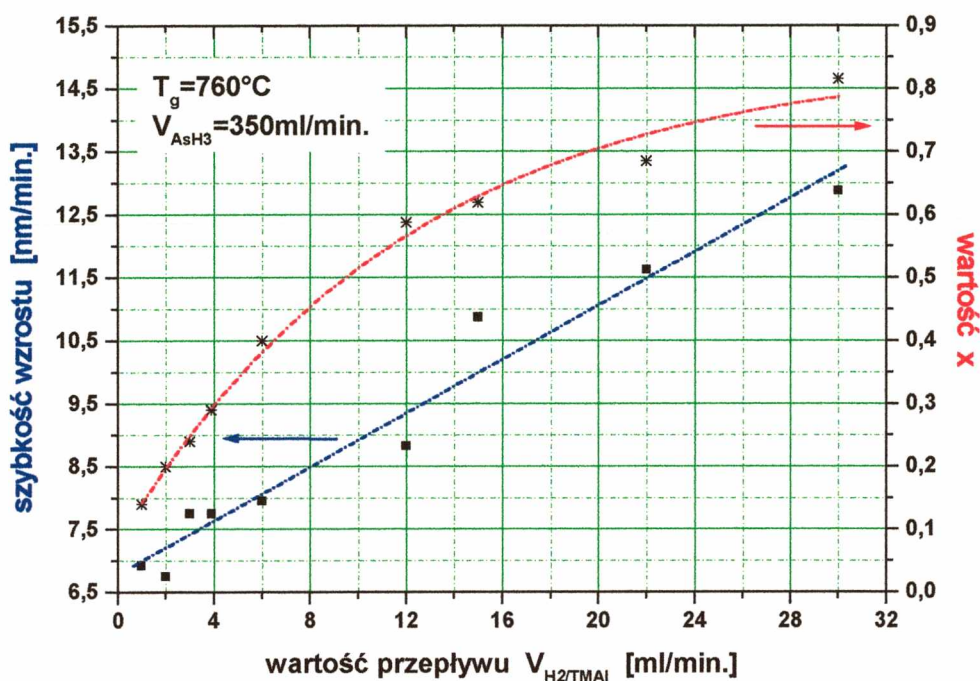
5.3.3. Zależność średniej szybkości wzrostu i składu warstw od stężenia TMAI.

Określenie korelacji pomiędzy szybkością wzrostu i składem chemicznym warstw $Al_xGa_{1-x}As$ a stężeniem TMAI w reaktorze epitaksjalnym było jednym z podstawowych zadań technologicznych. Pozwoliło to na wyznaczenie podstawowych krzywych kalibracyjnych stanowiska dla epitaksji warstw $Al_xGa_{1-x}As$, w optymalnym, określonym wcześniej, zakresie pozostałych parametrów wzrostu. Otrzymano zależności, umożliwiające łatwe sterowanie grubością i składem chemicznym warstw $Al_xGa_{1-x}As$, przy zmianie tylko jednego parametru technologicznego - wartości przepływu wodoru przez saturator z TMAI. Zmiana tego przepływu w przedziale $V_{H_2/TMAI}=1\div30$ ml/min. zapewnia uzyskanie składów warstw $Al_xGa_{1-x}As$, w zakresie użytecznym, stosowanym w konstrukcji przyrządów optoelektronicznych i mikrofalowych ($x=0,14\div0,82$).

Na półizolacyjnych podłożach GaAs osadzano niedomieszkowane struktury testowe: GaAs (bufor)- $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs „cap”. Badania prowadzono dla następujących parametrów procesu:

- $V_{H_2/TMAI}=1, 2, 3, 6, 12, 15, 30/500$ ml/min.,
- $T_g = 760^\circ C$,
- $T_{TMGa} = -10,0\pm0,1^\circ C$ (temperatura źródła TMGa),
- $T_{TMAI} = 18,0\pm0,1^\circ C$ (temperatura źródła TMAI),
- $V_{H_2/TMGa} = 10/50$ ml/min.,
- $V_{AsH_3} = 350$ ml/min.,
- $V_{H_2RUN} \approx 1$ l/min.,
- $\tau_{GaAsbufor} = 20$ min.,
- $\tau_{Al_xGa_{1-x}As} = 40$ min.,
- $\tau_{cap} = 2$ min..

Na rys.5.6 przedstawiono zależność średniej szybkości wzrostu i składu warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ od wartości przepływu wodoru przez saturator z TMAI - $\bar{v}_g$, $x = f(V_{\text{H}_2/\text{TMAI}})$.



Rys. 5.6. Zależność średniej szybkości wzrostu i parametru x warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w funkcji przepływu $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}$.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono liniową zależność średniej szybkości wzrostu warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ od wartości przepływu $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}$. Zależność parametru x od przepływu $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}$ jest już bardziej złożona. Rośnie on liniowo ($x=0,14 \div 0,4$) w zakresie mniejszych wartości $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}$ ($1 \div 6 \text{ ml/min.}$). Dla $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}} > 6 \text{ ml/min.}$ obserwowano powolną tendencję do nasycenia zależności. Większość danych literaturowych przedstawia zależność szybkości wzrostu i składu warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ od stosunku ilości związku źródłowego glinu F_{Al} do całkowitej koncentracji źródeł pierwiastków III grupy ($F_{\text{Al}} + F_{\text{Ga}}$), wprowadzanych do reaktora MOVPE. Na rys. 5.7a, b przedstawiono te zależności, obliczając wartości F_{Al} i F_{Ga} na podstawie wzoru (28), zamieszczonego w rozdziale 3.2.3.. Ciśnienia cząstkowe TMGa i TMAI wyznaczono ze wzoru [93]:

$$\log p(\text{Tr}) = B - A/T(\text{K}) \quad (33)$$

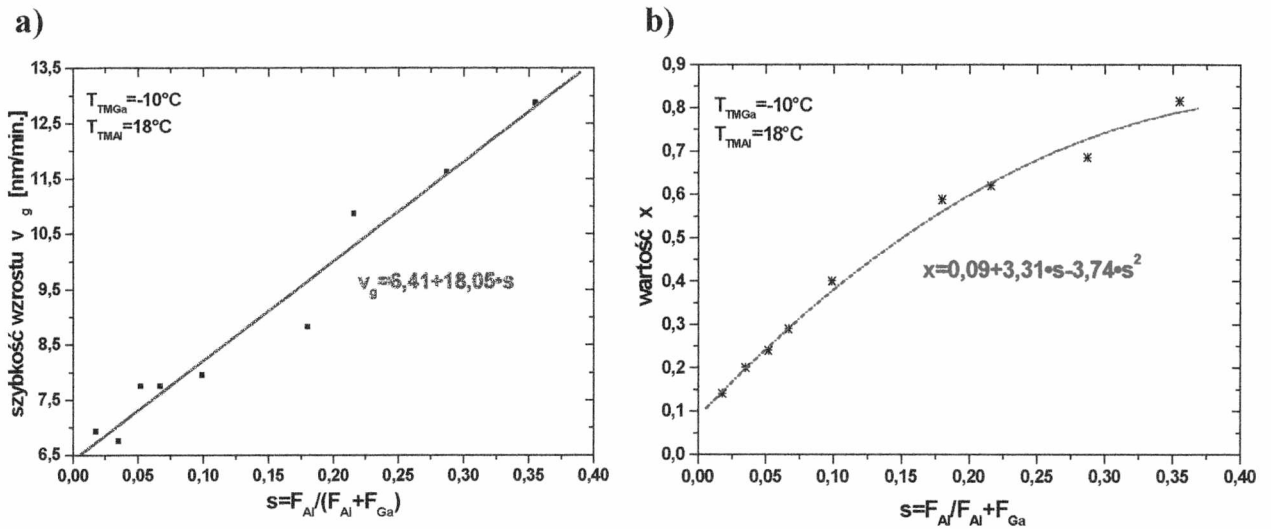
gdzie:

p – ciśnienie cząstkowe danego związku metaloorganicznego dla temperatury T :

$$p_{\text{TMGa}}(-10^\circ\text{C}) = 39,33\text{Tr}, \quad p_{\text{TMAI}}(18^\circ\text{C}) = 7,72\text{Tr},$$

T – temperatura danego związku metaloorganicznego,

A, B – stałe. Dla TMGa i TMAI wynoszą one odpowiednio: $A_{\text{TMGa}}=1703$, $B_{\text{TMGa}}=8,07$, $A_{\text{TMAI}}=2134,83$, $B_{\text{TMAI}}=8,224$ [93].



Rys. 5.7. Zależność szybkości wzrostu (a) i składu (b) warstw $Al_xGa_{1-x}As$ od stosunku ilości związku źródłowego glinu do całkowitej koncentracji źródeł pierwiastków III grupy w reaktorze MOVPE: $s = F_{Al} / (F_{Al} + F_{Ga})$.

Przeprowadzono aproksymacje otrzymanych zależności i na tej podstawie wyznaczono wzory wiążące średnią szybkość wzrostu i skład chemiczny warstw $Al_xGa_{1-x}As$ ze stosunkiem $s = F_{Al} / (F_{Al} + F_{Ga})$. Zależności te mają postać:

$$\bar{V}_g = 6,38 + 18,09 \cdot s \quad [\text{nm}] \quad (34)$$

$$x = 0,08 + 3,43 \cdot s - 3,89 \cdot s^2 \quad (35)$$

W tabeli 17 zestawiono obliczone wartości F_{Al} , F_{Ga} i $F_{Al} / (F_{Al} + F_{Ga})$ dla badanego zakresu przepływów $V_{H_2/TMAI}$. Zamieszczono też szacunkowe wartości współczynnika γ , definiowanego w literaturze jako stopień wprowadzania atomów glinu w miejsca galu osadzonej warstwy $Al_xGa_{1-x}As$. Współczynnik ten wyraża się zależnością [94]:

$$\gamma \cdot F_{Al} = x / (1 - x) \quad (36)$$

gdzie:

x - zawartość glinu w warstwie $Al_xGa_{1-x}As$,

F_{Al} - ilość wprowadzanego do reaktora MOVPE metaloorganicznego związku glinu.

Znajomość tego parametru ma duże znaczenie praktyczne, pozwala bowiem na szybkie określenie składu warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ przy znajomości wartości F_{Al} i odwrotnie. Wartość współczynnika γ , zależna od temperatury T_g i stosowanego systemu wzrostu, zmienia się w szerokim zakresie (od kilku do kilkunastu) [94]. Dla stanowiska MOVPE z reaktorem poziomym AIX200 R&D w ITM P.Wr., w zakresie stosowanych przepływów $V_{H_2/TMAI} = 3 \div 15 \text{ ml/min.}$, parametr ten jest praktycznie stały i wynosi ok. 11.

Tabela 17. Zestawienie obliczonych wartości F_{Al} , F_{Ga} , $F_{Al}/(F_{Al}+F_{Ga})$ i współczynnika γ dla badanego zakresu przepływów $V_{H_2/TMAI}$.

nazwa próbki	$V_{H_2/TMAI}$ [ml/min.]	x (HRXRD)	F_{Al} [ml/min.]	$F_{Ga}=\text{const}$ [ml/min.]	$F_{Al}+F_{Ga}$ [ml/min.]	$F_{Al}/(F_{Al}+F_{Ga})$	γ [min./ml]
AX104	1	0,14	0,010	0,546	0,556	0,018	16,3
AX107	2	0,20	0,020	0,546	0,566	0,035	12,5
AX100	3	0,24	0,030	0,546	0,576	0,052	10,5
AX110	3,9	0,29	0,039	0,546	0,585	0,067	10,5
AX101	6	0,40	0,060	0,546	0,606	0,099	11,1
AX105	12	0,58	0,120	0,546	0,666	0,180	11,5
AX102	15	0,62	0,150	0,546	0,696	0,216	10,9
AX111	22	0,69	0,220	0,546	0,766	0,287	10,2
AX103	30	0,82	0,300	0,546	0,846	0,355	14,7

Dla niższych wartości $V_{H_2/TMAI}$ (1, 2ml/min.) współczynnik γ jest większy, co może wynikać z błędu sterowania małymi przepływami (praca w dolnym zakresie stosowanego MFC-a :50ml). Wyższa wartość tego parametru występuje także dla dużych stężeń TMAI ($V_{H_2/TMAI}=30\text{ml/min.}$). Korzystając ze wzoru (36) wyprowadzono proste zależności, pozwalające na określenie składu warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ dla znanego przepływu $V_{H_2/TMAI}$ i odwrotnie:

$$x = \frac{0,01\gamma \cdot V_{H_2/TMAI}}{(1 + 0,01\gamma \cdot V_{H_2/TMAI})} \quad (37)$$

$$V_{H_2/TMAI} = \frac{100 \cdot x}{(1 - x) \cdot \gamma} \quad [\text{ml/min.}] \quad (38)$$

Należy jednak podkreślić, że wzory te obowiązują przy pozostałych parametrach technologicznych stałych, zdefiniowanych na początku tego rozdziału i dla zakresu wartości $x=0,24 \div 0,62$. Dla tego przedziału składów można bowiem przyjąć stałą wartość współczynnika γ ($\gamma=11$). Zakres ten jest również wystarczający ze względu na praktyczne wytwarzanie wszystkich ważniejszych przyrządów optoelektronicznych, z zastosowaniem heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$.

5.4. Technologia domieszkowanych warstw $Al_xGa_{1-x}As$.

Większość struktur przyrządowych wymaga opanowania technologii wzrostu domieszkowanych heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$. Proces domieszkowania warstw

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w technice MOVPE jest bardziej złożony niż w przypadku warstw GaAs . Wpływa na to kilka czynników, między innymi:

1. Duże powinowactwo glinu do tlenu (rozdz. 3.3.2). Tlen tworzy w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ głębokie poziomy akceptoropodobne, kompensując intencjonalne domieszki i wpływa na pogorszenie właściwości optyczne tych warstw.
2. Wzrost szerokości przerwy energetycznej warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ze wzrostem parametru x jest przyczyną kompensacji domieszek grupy IV układu okresowego jak Si, Ge, Sn. Zjawisko to jest obserwowane przy wysokim poziomie domieszkowania warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [73].
3. Tworzenie centrów DX w domieszkowanych warstwach $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dla $x \geq 0,2$ (rozdz. 3.4.3). Centra te obniżają koncentrację swobodnych nośników i odpowiadają za występowanie zjawiska pozostałości fotoelektrycznej (PPC). Wpływa to w znaczący sposób na niestabilną pracę przyrządów, wytwarzanych z zastosowaniem tych warstw.

Procesy domieszkowania warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ prowadzono stosując dwa rodzaje domieszek:

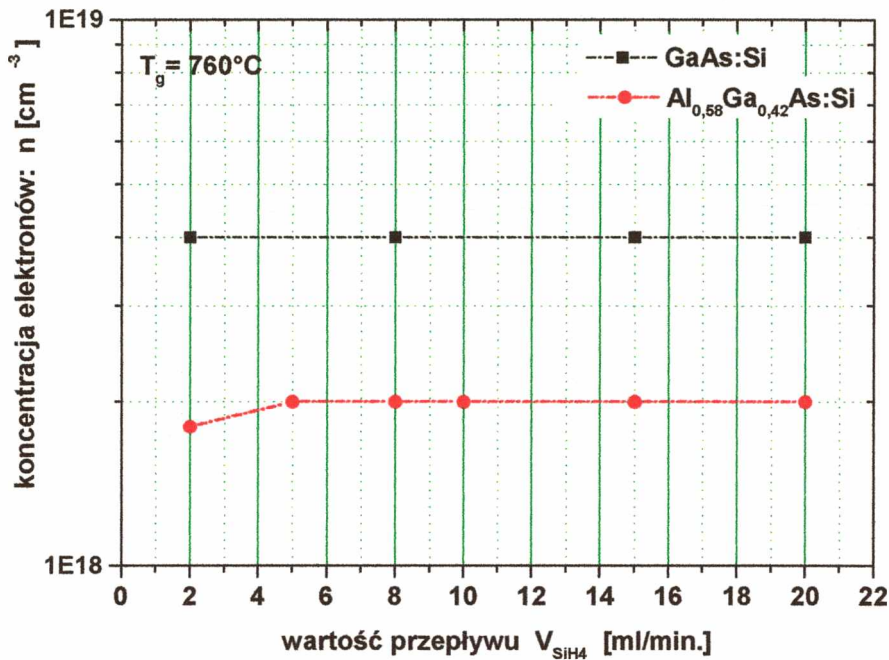
- silan SiH_4 (100ppm w H_2) – domieszka typu n,
- DEZn – domieszka typu p.

Badania skoncentrowano na określeniu optymalnych parametrów wzrostu warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ typu n i p, o składzie i poziomie domieszkowania użytecznym w konstrukcjach konkretnych struktur przyrządowych (tranzystory HEMT, lasery heterozłączowe).

5.4.1. Technologia warstw typu n.

Koncentracją krzemu w heterostrukturach $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ sterowano przez zmianę wartości przepływu silanu: $V_{\text{SiH}_4} = 2, 5, 8, 10, 15, 20 \text{ ml/min.}$. Na półizolacyjnych podłożach GaAs osadzano struktury testowe: $\text{GaAs:Si-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si-GaAs:Si}$ „cap”. Badania prowadzono dla dwóch różnych składów warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: $x=0,3$ ($V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}=3,9 \text{ ml/min.}$) i $x=0,58$ ($V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}=12 \text{ ml/min.}$). Pozostałe parametry wzrostu były stałe, tak jak dla niedomieszkowanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Zwiększono jedynie czas osadzania warstwy GaAs:Si „cap” z 2 do 15 min.. Prowadzono również badania warstw GaAs silnie domieszkowanych krzemem [95]. Rozkład koncentracji nośników w otrzymanych heterostrukturach $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ mierzono na profilerze elektrochemicznym PN 4300 firmy Bio-Rad (rozdz. 6.2.1.). Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że w badanym zakresie przepływów V_{SiH_4} , dla temperatury

$T_g=760^\circ\text{C}$, otrzymujemy stały poziom koncentracji elektronów (rys. 5.8). Wynosi on $4\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ i ok. $2\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ odpowiednio dla warstw GaAs:Si i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ ($x=0,3$ i $0,58$).



Rys. 5.8. Koncentracja elektronów w domieszkowanych krzemem warstwach GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0,58$).

Jedynie dla warstwy $\text{Al}_{0,58}\text{Ga}_{0,42}\text{As:Si}$ przy przepływie silanu $V_{\text{SiH}_4}=2\text{ml/min.}$, obserwujemy niewielki spadek koncentracji elektronów do $1,8\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$. Występowanie nasycenia domieszki krzemowej w przypadku wysokich poziomów domieszkowania warstw GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ jest dobrze znane i szeroko opisywane w literaturze. Tłumaczone jest następująco [73]:

1. Dla warstw GaAs występuje nasycenie domieszki krzemowej przy poziomie koncentracji $3\div 5\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$. Wynika to z maksymalnej rozpuszczalności krzemu w fazie stałej tych warstwach.
2. Dla warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ nasycenie domieszki krzemowej występuje przy niższych poziomach domieszkowania niż dla warstw GaAs . Związane jest to, jak wspomniano na początku tego rozdziału, z obecnością centrów DX i zjawiskiem kompensacji domieszek IV grupy układu okresowego wraz ze wzrostem przerwy energetycznej związków $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Otrzymany poziom koncentracji elektronów w heterostrukturach $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ jest wystarczający, jeżeli chodzi o ich zastosowanie w konstrukcjach tranzystorów HEMT i laserach heterozłączowych. Niższe koncentracje domieszki krzemowej można uzyskać m. in. poprzez obniżenie temperatury wzrostu T_g [73]. Przeprowadzono proces kontrolny w

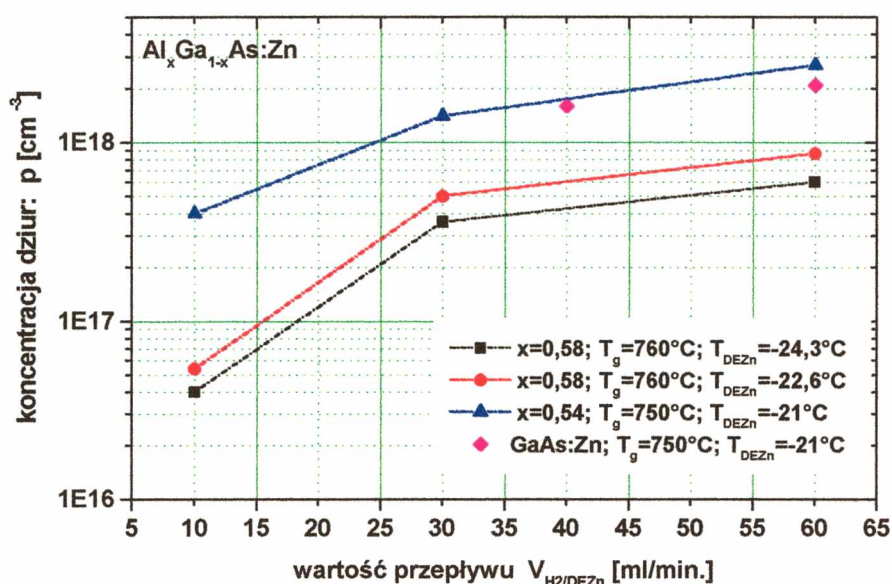
temperaturze $T_g=750^\circ\text{C}$, dla parametru $x=0,27$ i przepływu silanu $V_{\text{SiH}_4}=2, 5, 8\text{ml/min.}$. Nie uzyskano jednak znaczącej zmiany poziomu domieszkowania, zarówno warstwy GaAs jak i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (tabela 18). Obniżenie koncentracji domieszki krzemowej w heterostrukturach $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, przy zachowaniu temperatury wzrostu na poziomie $T_g=750\div 760^\circ\text{C}$, wymaga zatem zdecydowanego obniżenia koncentracji silanu w reaktorze epitaksjalnym.

5.4.2. Technologia warstw typu p.

Cynk, obok magnezu, jest najczęściej stosowaną domieszką typu p w technologii epitaksjalnego wzrostu warstw GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Jak wspomniano wcześniej, źródłem domieszki typu p był związek metaloorganiczny - dietylocynk (DEZn). W przypadku warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, podobnie jak dla krzemu, uzyskanie wysokich poziomów koncentracji cynku jest trudne. Maksymalne koncentracje tej domieszki są o rząd niższe w porównaniu z warstwami GaAs, osadzonymi w tych samych warunkach [96]. Poziom koncentracji dziur w warstwach GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ domieszkowanych cynkiem jest złożoną funkcją szybkości i temperatury wzrostu [73, 96]:

- wysoka prężność par cynku powoduje gwałtowny spadek koncentracji dziur ze wzrostem temperatury procesu epitaksji T_g ,
- wzrost szybkości osadzania w/w warstw ogranicza dyfuzję cynku do powierzchni wzrostu i zapobiega jego odparowaniu.

Wysoki poziom domieszkowania warstw GaAs:Zn i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Zn}$ można więc uzyskać stosując niskie temperatury epitaksji (często poniżej 700°C) i duże szybkości wzrostu. Koncentracją cynku w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ typu p sterowano przez zmianę wartości przepływu wodoru przez saturator z DEZn: $V_{\text{H}_2/\text{DEZn}} = 10, 30, 60\text{ml/min.}$. Stosowano trzy różne temperatury DEZn: $T_{\text{DEZn}} = -24,3; -22,6; -21^\circ\text{C}$. Na półizolacyjnych podłożach GaAs osadzano struktury testowe: GaAs:Zn- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Zn}$ -GaAs:Zn „cap” w temperaturze $T_g=750$ i 760°C . Badania prowadzono dla wartości $x=0,58$ i $0,54$, pozostałe parametry wzrostu były takie same jak dla heterostruktur domieszkowanych krzemem. Rozkład koncentracji nośników w badanych strukturach mierzono na profilerze elektrochemicznym firmy Bio-Rad (rozdz. 6.2.1.). W badanym przedziale wartości $V_{\text{H}_2/\text{DEZn}}$ oraz temperatur T_{DEZn} i T_g , zakres koncentracji dziur w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Zn}$ wynosił od $4\cdot 10^{16} \div 2,7\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ (rys. 5.9). Dla wartości $V_{\text{H}_2/\text{DEZn}} > 30\text{ml/min.}$, niezależnie od temperatury T_g i T_{DEZn} , obserwuje się tendencję do nasycenia zależności.



Rys. 5.9. Koncentracja dziur w domieszkowanych cynkiem warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Wyższe poziomy domieszkowania można uzyskać przez obniżenie temperatury wzrostu T_g , należy jednak pamiętać o możliwości pogorszenia właściwości optycznych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Wyniki technologii domieszkowania heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ zestawiono w tabelach 18 i 19. Przedstawiono uzyskane zakresy sterowania koncentracją domieszek i szybkością wzrostu warstw.

Tabela 18. Parametry warstw GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ domieszkowanych krzemem.

rodzaj warstwy	V_{SiH_4} [ml/min.]	n [cm ⁻³]	v_g (HRXRD) [nm/min.]	T_g [°C]	x
GaAs:Si	8	$3,7 \cdot 10^{18}$	8,3	750	0
GaAs:Si	8÷20	$3,9 \div 4,3 \cdot 10^{18}$	7,7	760	0
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ (AX122)	2÷8	$1,6 \div 2,1 \cdot 10^{18}$	9,7	750	0,26 (HRXRD) 0,27 (PVS)
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ (AX121)	2÷8	$1,8 \div 2,3 \cdot 10^{18}$	10,0	760	0,53 (HRXRD) 0,58 (PVS)
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ (AX117)	10÷20	$2 \cdot 10^{18}$	10,8	760	0,51 (HRXRD) 0,58 (PVS)
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ (AX113)	20	$2 \cdot 10^{18}$	7,8	760	0,27 (HRXRD) 0,30 (PVS)

Tabela 19. Parametry warstw GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$ domieszkowanych cynkiem.

rodzaj warstwy	$V_{H2/DEZn}$ [ml/min.]	T_{DEZn} [°C]	p [cm ⁻³]	$\bar{v}_g$ (HRXRD) [nm/min.]	T_g [°C]	x
GaAs:Zn	40	-22,6 -24,3	$\sim 1 \cdot 10^{18}$	8,7	760	0
GaAs:Zn	60	-21,0	$2,1 \cdot 10^{18}$	9,0	750	0
$Al_xGa_{1-x}As:Zn$ (AX118)	10÷60	-24,3	$4 \cdot 10^{16} \div 6 \cdot 10^{17}$	9,5	760	0,56 (HRXRD) 0,58 (PVS)
$Al_xGa_{1-x}As:Zn$ (AX120)	10÷60	-22,6	$5,4 \cdot 10^{16} \div 8,7 \cdot 10^{17}$	8,1	760	0,64 (HRXRD) 0,58 (PVS)
$Al_xGa_{1-x}As:Zn$ (AX123)	10÷60	-21,0	$4 \cdot 10^{17} \div 2,7 \cdot 10^{18}$	9,9	750	0,59 (HRXRD) 0,54 (PVS)

5.4.3. Domieszkowanie typu delta.

W ramach prac nad technologią domieszkowania heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$, wykonano szereg eksperymentów, celem których było opanowanie procesów domieszkowania typu delta (ang. δ -doping) w warstwach GaAs, $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ i AlAs. O domieszkowaniu tego typu wspomniano w rozdziale 2.4.2.4 przy omawianiu tranzystorów PHEMT. Polega ono na domieszkowaniu (najczęściej krzemem) warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ w zawężonym obszarze grubości (pojedyncze warstwy atomowe), w odległości $3 \div 10$ nm od kanału tranzystora [30, 31]. Zaletami domieszkowania typu delta są [31, 97]:

- zmniejszona dyfuzja atomów domieszki do warstwy czynnej tranzystorów HEMT,
- wysoka koncentracja (powyżej 10^{12} cm^{-2}) i wysoka ruchliwość nośników w wytworzonym kanale,
- duża wartość transkonduktancji i poprawa parametrów pracy tranzystorów w zakresie wysokich częstotliwości.

Szerokość połówkowa profili rozkładów tak wprowadzonej domieszki $FWHM_{C-V}$ (pomiar C-V i EC-V) jest najmniejsza dla struktur otrzymywanych techniką MBE, ale dla temperatur wzrostu $T_g = 500 \div 550^\circ\text{C}$. Powyżej 600°C , następuje gwałtowny wzrost wartości $FWHM_{C-V}$ (> 30 nm) [100] i praktycznie nie stosuje się metody MBE w technologii domieszkowania typu delta. Uzyskanie wąskich profili rozkładów C-V dla tego rodzaju domieszkowania metodą MOVPE jest trudniejsze, szczególnie dla warstw $Al_xGa_{1-x}As$, które wymagają wyższych temperatur wzrostu (powyżej 700°C). Pomimo

tego spotyka się w literaturze wiele prac [31,97,98,99,100], w których prezentowane są wąskie profile domieszkowania typu delta, zarówno warstw GaAs jak i $Al_xGa_{1-x}As$ ($FWHM_{C-V} < 10nm$), otrzymane w technice MOVPE dla temperatur wzrostu $T_g = 650 \div 750^\circ C$. Fakt ten, pokazujący wyraźną różnicę pomiędzy wartościami $FWHM_{C-V}$ uzyskanymi w technice MBE i MOVPE, tłumaczony jest różnicą mechanizmów wzrostu warstw w obu metodach.

Wartość szerokości połówkowych profili C-V warstw epitaksjalnych z domieszkowaniem typu delta zależy przede wszystkim od [31, 100]:

- rodzaju domieszkowanej warstwy,
- temperatury wzrostu T_g ,
- stosowanej techniki epitaksjalnej,
- rodzaju i koncentracji domieszki (wartość $FWHM_{C-V}$ maleje znacząco ze wzrostem koncentracji domieszki typu delta [31]).

Planarne domieszkowanie warstw epitaksjalnych jest powszechnie stosowane w konstrukcjach tranzystorów HEMT, supersieciach typu „nipi” oraz detektorach QWIP.

5.4.3.1. Opis technologii.

Standardowa procedura procesu domieszkowania typu delta w metodzie MOVPE składa się z następujących etapów [31, 97]:

1. Przerwanie procesu wzrostu przed wprowadzeniem źródła domieszki do reaktora epitaksjalnego (ang. *pre - δ -doping purge step*). W etapie tym zmniejsza się ciśnienie arsenu w reaktorze natomiast wodór nasycony parami TMGa i TMAI zostaje skierowany na linię VENT dozownika.
2. Etap domieszkowania typu delta (ang. *δ -doping step*). Wprowadzenie domieszki donorowej lub akceptorowej do reaktora epitaksjalnego, najczęściej przy nadciśnieniu arsenu.
3. Usunięcie źródła domieszki z reaktora epitaksjalnego przy zmniejszonym ciśnieniu arsenu (ang. *post - δ -doping purge step*).
4. Wznowienie procesu wzrostu przez skierowanie wodoru nasyconego parami TMGa i TMAI z linii VENT do reaktora epitaksjalnego.

Powyższy opis procesu domieszkowania typu delta w technice MOVPE jest bardzo ogólny, istnieje wiele jego modyfikacji w zależności od rodzaju wprowadzanej domieszki i stosowanych parametrów wzrostu.

W ramach eksperymentów, na półizolacyjnych podłożach GaAs, osadzano następujące struktury testowe:

1. GaAs (bufor, ok. 900nm) – „ δ -doping” (Si) – GaAs (ok. 140nm): próbka X81.
2. GaAs (bufor, ok. 250nm) – AlAs (ok. 100nm) - „ δ -doping” (Si) – AlAs (ok. 100nm) – GaAs „cap” (ok. 45nm): próbka AX124.
3. GaAs (bufor, ok. 250nm) – $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ (ok. 100nm) - „ δ -doping” (Si) – $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ (ok. 100nm) – GaAs „cap” (ok. 32nm): próbka AX125.

Domieszkowanie typu delta, we wszystkich strukturach testowych, realizowano w następujący sposób:

1. Etap „pre - δ -doping purge step”:

- przerwanie procesu wzrostu i skierowanie wodoru nasyconego parami TMGa (oraz TMAI dla struktur 2 i 3) do linii VENT dozownika,
- zmniejszenie przepływu arsenowodoru V_{AsH_3} z 300 (350 dla struktur 2 i 3) do 200ml/min.,
- czas etapu: 45s.

2. Etap domieszkowania typu delta – „ δ -doping step”:

- wprowadzenie domieszki donorowej do reaktora epitaksjalnego, przepływ silanu $V_{SiH_4}=50ml/min.$,
- wzrost przepływu arsenowodoru V_{AsH_3} z 200 do 500ml/min.,
- czas etapu: 90s.

3. Etap „post - δ -doping purge step”:

- usunięcie źródła domieszki z reaktora epitaksjalnego,
- zmniejszenie przepływu arsenowodoru V_{AsH_3} z 500 do 200ml/min.,
- czas etapu: 45s.

4. Wznowienie procesu wzrostu:

- skierowanie wodoru nasyconego parami TMGa (oraz TMAI dla struktur 2 i 3) z linii VENT do reaktora epitaksjalnego,
- wzrost przepływu arsenowodoru V_{AsH_3} z 200 do 300ml/min. (do 350 dla struktur 2 i 3).

Pozostałe parametry procesu były następujące:

- $T_g = 670^\circ C$ (struktura 1); $760^\circ C$ (struktura 2 i 3),
- $V_{H_2RUN} \approx 11l/min.$,
- $V_{H_2/TMGa} = 10/50ml/min.$,

- $V_{H_2/TMAI} = 30/500\text{ml/min.}$ (struktura 2); $3,9/500\text{ml/min.}$ (struktura 3),
- $\tau_{GaAs, „bufor”} = 60\text{min.}$ (struktura 1); 40min. (struktura 2 i 3),
- $\tau_{GaAs} = 10\text{min.},$
- $\tau_{AlAs} = 40\text{min.}$ (20+20),
- $\tau_{Al_{0,3}Ga_{0,7}As} = 26\text{min.}$ (13+13),
- $\tau_{cap} = 5\text{min.}$

Parametry technologiczne dobrano w ten sposób, aby odległość planarnego domieszkowania typu δ od powierzchni wszystkich struktur była jednakowa (w zakresie $130 \div 140\text{nm}$).

5.4.3.2. Pomiary struktur testowych.

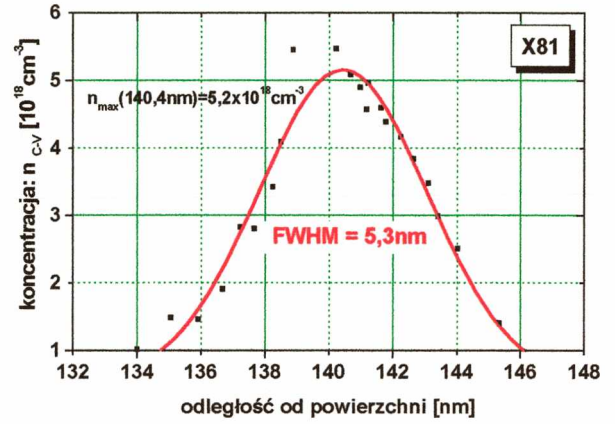
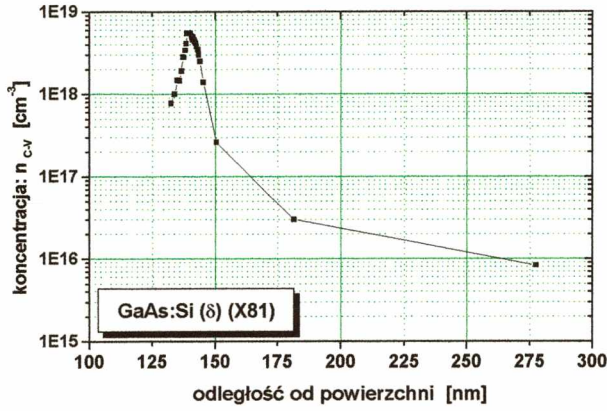
Pomiary warstw epitaksjalnych z planarnym domieszkowaniem typu δ są trudne do interpretacji. Poprawna analiza pomiarów C-V, które są podstawową metodą badawczą tego typu struktur, wymaga teoretycznego rozważenia kwantowego efektu rozmiarowego w studni potencjałowej w kształcie litery V, w której zlokalizowane są nośniki ładunku. W przypadku warstw $Al_xGa_{1-x}As$ należy dodatkowo uwzględnić rozdzielenie nośników pomiędzy różnymi dolinami pasma przewodnictwa, co wpływa na charakter rozkładów C-V (dla wartości $x=0,24$ różnica energetyczna pomiędzy dolinami Γ i L wynosi zaledwie $\Delta E_{\Gamma L}=0,14\text{eV}$ [31]). Najczęściej stosowane metody pomiarowe warstw epitaksjalnych z domieszkowaniem typu delta to:

- pomiary C-V i EC-V [31, 98, 99, 101],
- spektroskopia masowa jonów wtórnych SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) [97, 98, 99,],
- spektroskopia fotoodbiciowa PR [102, 103].

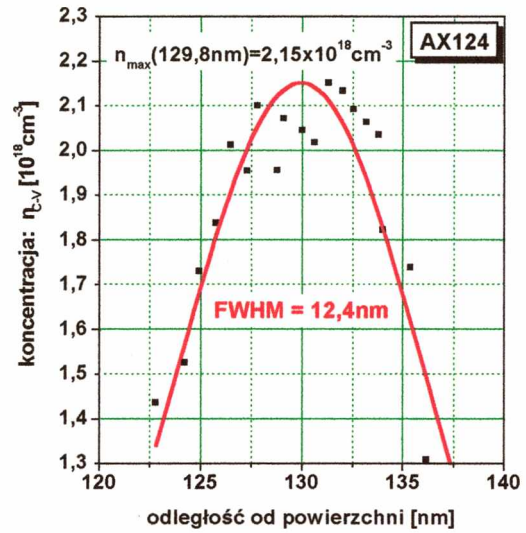
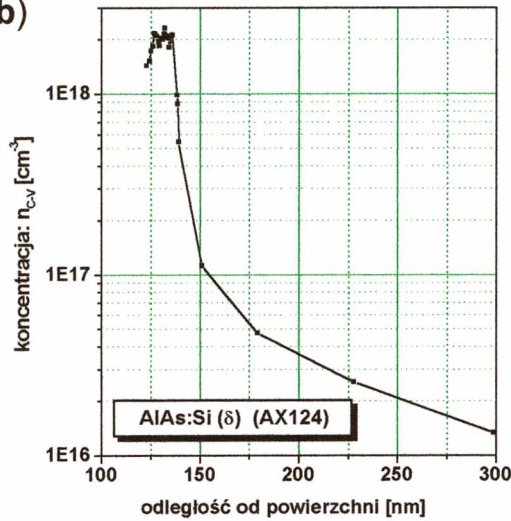
Jakość strukturalną otrzymanych warstw oceniano na podstawie pomiarów rentgenowskich (HRXRD), natomiast rozkłady koncentracji domieszki krzemowej mierzono na profilerze elektrochemicznym PN4300 firmy Bio-Rad (pomiary EC-V) i przy użyciu klasycznej metody C-V, stosując miernik impedancji HP 4192A (zakres pomiarowy: $5\text{Hz} \div 13\text{MHz}$). Dla warstwy GaAs zmierzono również widmo fotoodbicia. Pomiary rentgenowskie potwierdziły bardzo dobrą jakość strukturalną warstw oraz pozwoliły na precyzyjne określenie ich grubości i składu chemicznego. Na rys. 5.10 przedstawiono profile domieszki krzemowej w warstwach GaAs, AlAs i $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$, otrzymane z pomiarów C-V. Stosując aproksymację krzywą Gaussa i Lorentza określono ich szerokości połówkowe. Najwęższy profil rozkładu domieszki otrzymano dla warstwy

GaAs ($FWHM_{C-V} \approx 5,3nm$), ze względu na niską temperaturę wzrostu ($T_g = 670^\circ C$) i najwyższą koncentrację domieszki ($n_{max} = 5,2 \cdot 10^{18} cm^{-3}$).

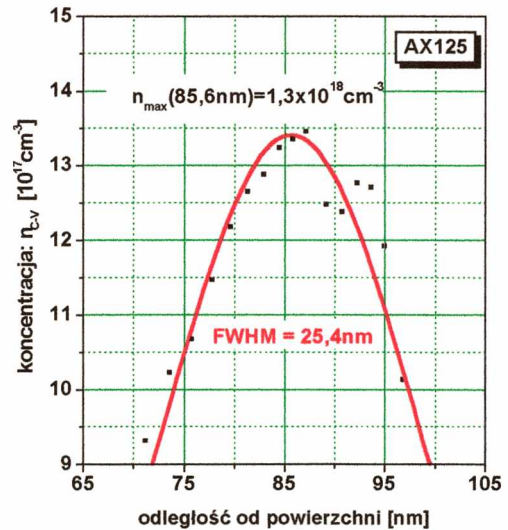
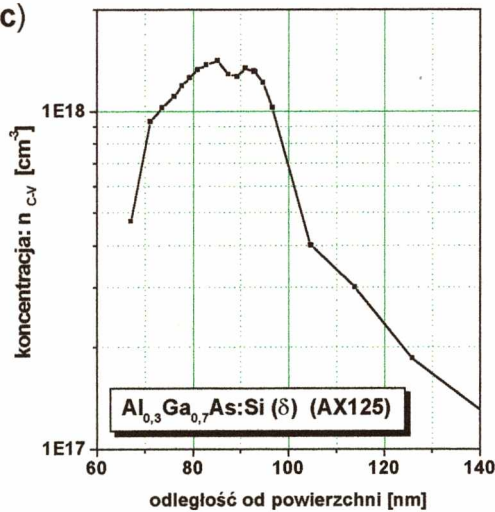
a)



b)



c)



Rys. 5.10. Profile C-V rozkładu koncentracji domieszki krzemowej („ δ -doping”) w warstwach:
a) GaAs; b) AlAs; c) $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$.

Dla warstw AlAs i $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$, osadzanych w temperaturze $760^\circ C$, wartości szerokości połówkowych $FWHM_{C-V}$ są wyższe i wynoszą odpowiednio 12,4 i 25,4 nm. Zastanawiająca jest duża różnica tych wartości dla obu rodzajów warstw pomimo tej samej temperatury wzrostu. Wyjaśnieniem tego zjawiska jest prawdopodobnie zmiana struktury elektronowej warstw $Al_xGa_{1-x}As$ ze wzrostem parametru x . Dla warstwy AlAs minimum pasma przewodnictwa znajduje się w punkcie X strefy Brillouina. Nośniki ładunku będą głównie lokalizowane w tej dolinie, gdzie ich ruchliwość znacznie spada ($\mu_n = 100 \div 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) w porównaniu z punktem Γ strefy Brillouina ($\mu_n = 1000 \div 5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dla $x \leq 0,3$) [104]. Fakt ten może tłumaczyć węższy profil rozkładu domieszki typu delta dla warstwy AlAs w stosunku do warstwy $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$, w której nośniki obsadzają przede wszystkim dolinę Γ pasma przewodnictwa. Ponadto koncentracja domieszki w warstwie AlAs jest wyższa ($2,15 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) niż w warstwie $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ ($1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Wyniki pomiarów C-V warstw GaAs, AlAs i $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ z planarnym domieszkowaniem typu δ zestawiono i porównano z danymi literaturowymi [31, 100, 101, 105] w tabeli 20.

Tabela 20. Zestawienie wyników pomiarowych warstw GaAs, AlAs i $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ z planarnym domieszkowaniem typu δ .

rodzaj warstwy	T_g [$^\circ C$]	$d_{C-V}(n_{max})$ [nm]	$d_{HRXRD}(n_{max})$ [nm]	$n_{max(C-V)}$ [cm^{-3}]	n_s [cm^{-2}]	$FWHM_{C-V}$ [nm]	$FWHM_{L(C-V)}$ [31,100,101,105] [nm]	
							MOVPE	MBE
GaAs:Si (δ) X81	670	140,4	146	$5,2 \cdot 10^{18}$	$2,6 \cdot 10^{12}$	5,3	4÷8,5 ($T_g = 700 \div 750^\circ C$)	4÷6,5 ($T_g < 600^\circ C$)
AlAs:Si (δ) AX124	760	129,8	143	$2,15 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	12,4	—	—
AlGaAs:Si (δ) ($x=0,3$) AX125	760	85,6	138	$1,3 \cdot 10^{18}$	$6,7 \cdot 10^{11}$	25,4	3÷6 ($T_g = 650 \div 700^\circ C$)	5,1 ($T_g = 500^\circ C$) 11,8 ($T_g = 600^\circ C$) 35 ($T_g = 700^\circ C$)

gdzie:

$d_{C-V}(n_{max})$ – odległość maksymalnej koncentracji domieszki od powierzchni struktury (pomiar C-V),

$d_{HRXRD}(n_{max})$ – odległość maksymalnej koncentracji domieszki od powierzchni struktury (pomiar HRXRD),

$n_{max(C-V)}$ – maksymalna koncentracja domieszki (pomiar C-V),

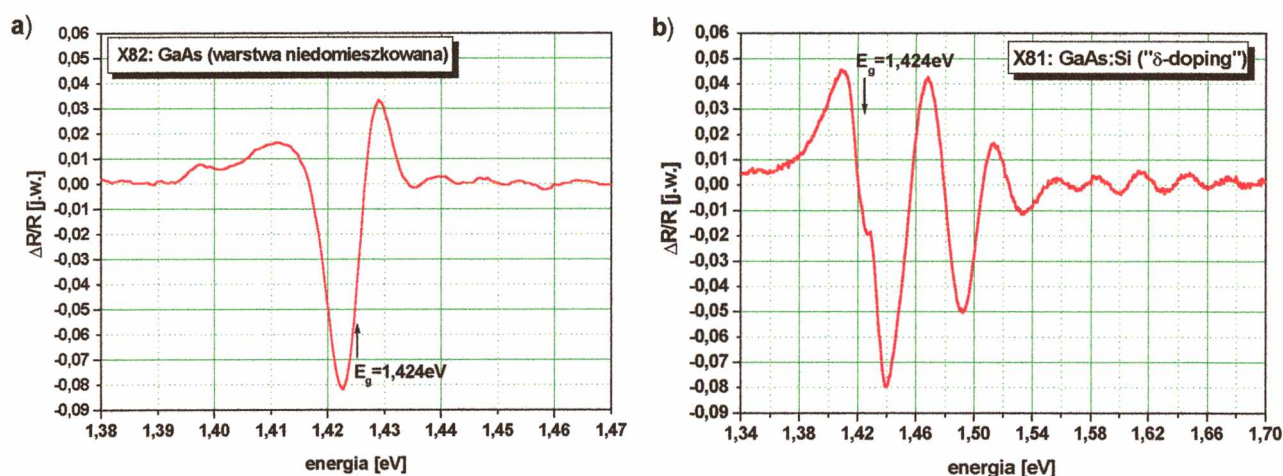
n_s – powierzchniowa koncentracja domieszki (obliczona dla przypadku dyfuzyjnego rozmycia domieszki na drodze $dx = 5 \text{ nm}$ [101]).

$FWHM_{C-V}$ – szerokość połówkowa profilu rozkładu domieszki (pomiar C-V struktur testowych),

$FWHM_{L(C-V)}$ – szerokość połówkowa profilu rozkładu domieszki typu δ w warstwach GaAs i $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$

(dane literaturowe [31,100,101,105]).

Na rys. 5.11 przedstawiono widma fotoodbicia PR, zmierzone dla warstwy GaAs niedomieszkowanej [106,107] (próbka X82) i dla warstwy GaAs z domieszką typu „ δ ” (próbka X81). Obecność domieszki typu delta zmienia w sposób zasadniczy charakter widma PR (rys. 5.11b). Powyżej energii, odpowiadającej szerokości przerwy energetycznej GaAs, obserwuje się wiele oscylacji Franza - Kiełdysza (**FKO** – **F**ranz-**K**eldysh **O**scillations), związanych z obecnością jednorodnego pola elektrycznego w niedomieszkowanej przypowierzchniowej warstwie GaAs. Pole to powstaje na skutek efektu przyczepienia poziomu Fermiego (ang. *Fermi level pinning*) przy powierzchni półprzewodnika i w obszarze domieszkowanym, dla dwóch różnych wartości energii. Obserwowane oscylacje FK charakteryzują się powolnym zanikaniem, co świadczy o bardzo dobrej jakości warstwy przypowierzchniowej i pozwala na dokładne wyliczenie jednorodnego pola elektrycznego, związanego z obecnością domieszki typu „ δ ” (rozdz. 6.3.2).



Rys. 5. 11. Widma fotoodbicia PR dla warstwy GaAs: a) niedomieszkowanej (X82); b) planarnie domieszkowanej krzemem (X81).

5.5. Wnioski.

1. Zbadano korelację pomiędzy parametrami wzrostu i właściwościami niedomieszkowanych i domieszkowanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$.
2. Określono optymalny zakres parametrów technologicznych wzrostu niedomieszkowanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$:
 - $T_g = 760^\circ\text{C}$,
 - $V_{\text{H}_2\text{RUN}} \approx 111/\text{min.}$,
 - $V_{\text{H}_2\text{OBRÓT}} = 100\div 200\text{ml}/\text{min.}$,
 - $V_{\text{AsH}_3} = 350\text{ml}/\text{min.}$,

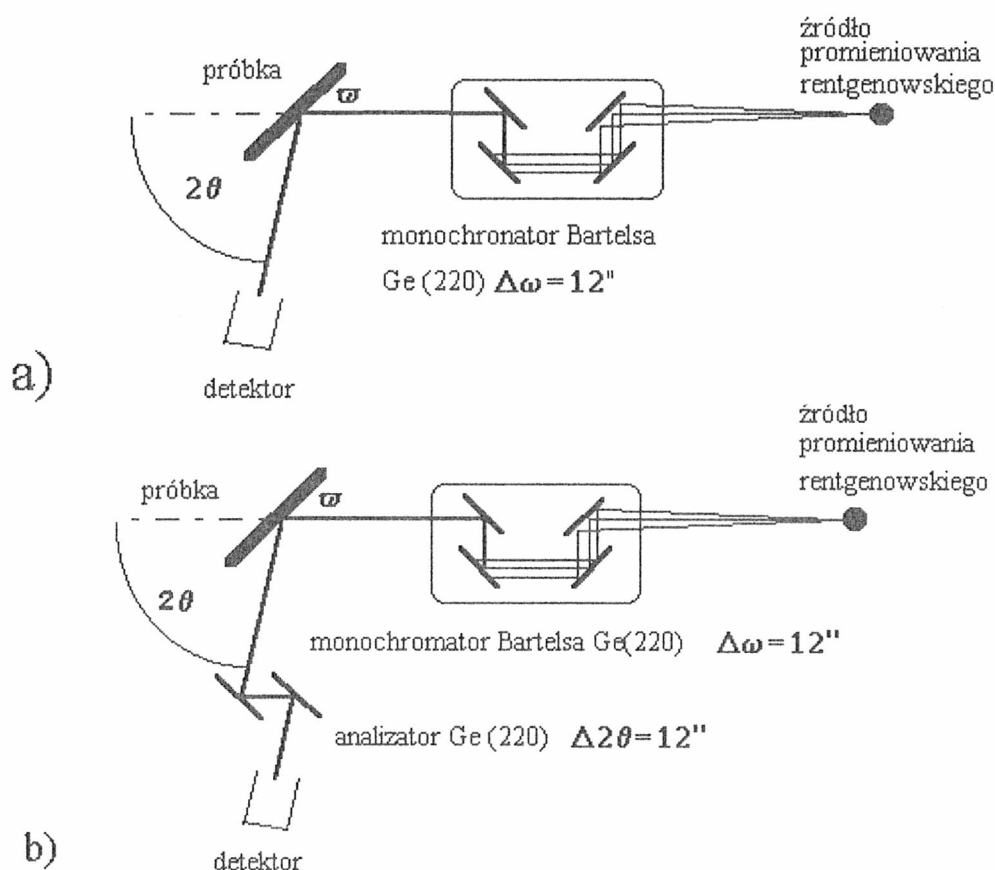
- $V_{H_2/TMGa} = 10/50 \text{ ml/min.}$ (dla $T_{TMGa} = -10^\circ\text{C}$),
 - $V_{H_2/TMAI} = 1 \div 30/500 \text{ ml/min.}$ (dla $T_{TMAI} = 18^\circ\text{C}$).
3. Wyznaczono podstawowe krzywe kalibracyjne stanowiska MOVPE z reaktorem R&D AIX200 dla wzrostu niedomieszkowanych warstw $Al_xGa_{1-x}As$ (zakres składów: $x=0,14 \div 0,82$).
 4. Otrzymano zależności umożliwiające powtarzalne sterowanie grubością i składem chemicznym niedomieszkowanych warstw $Al_xGa_{1-x}As$ (wzory 34÷38). Są one zgodne z podstawowymi mechanizmami epitaksjalnego wzrostu warstw w technice MOVPE i danymi literaturowymi, dotyczącymi wzrostu warstw $Al_xGa_{1-x}As$ dla podobnych systemów epitaksjalnych i parametrów technologicznych.
 5. Opracowano technologię domieszkowania warstw $Al_xGa_{1-x}As$ krzemem i cynkiem, w zakresie składów i koncentracji domieszki użytecznym w konstrukcjach konkretnych struktur przyrządowych (tranzystory HEMT, przyrządy RCE, lasery heterozłączowe). W przypadku domieszki krzemowej i temperatur wzrostu $T_g = 750 \div 760^\circ\text{C}$, uzyskano praktycznie stały poziom koncentracji nośników w granicach $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, niezależnie od stężenia silanu. Dla warstw $Al_xGa_{1-x}As$ domieszkowanych cynkiem, w tym samym zakresie temperaturowym, koncentracja dziur zmieniała się w zakresie $4 \cdot 10^{16} \div 2,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, w zależności od stosowanego stężenia DEZn. Uzyskanie wysokich poziomów domieszkowania warstw $Al_xGa_{1-x}As$, świadczy o ich doskonałości strukturalnej i czystości. Wyższe koncentracje dziur w warstwach $Al_xGa_{1-x}As:Zn$ i zarazem niższe koncentracje elektronów w warstwach $Al_xGa_{1-x}As:Si$ można uzyskać przez obniżenie temperatury wzrostu T_g , należy jednak pamiętać o możliwości pogorszenia właściwości optycznych tych warstw.
 6. Uzyskano planarne domieszkowanie typu δ (Si) w warstwach GaAs, AlAs i $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$. Najwęższe szerokości połówkowe rozkładu domieszki krzemowej (pomiar C-V) otrzymano dla warstwy GaAs ($FWHM_{C-V} \approx 5,3 \text{ nm}$) i AlAs ($FWHM_{C-V} \approx 12,4 \text{ nm}$). W przypadku warstw AlAs i $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ ($T_g = 760^\circ\text{C}$), technologię domieszkowania typu δ można w przyszłości optymalizować, przede wszystkim przez obniżenie temperatury wzrostu T_g , w celu uzyskania szerokości połówkowych $FWHM_{C-V} < 10 \text{ nm}$.

ROZDZIAŁ VI

POMIARY OTRZYMANYCH HETEROSTRUKTUR $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$

6.1. Właściwości strukturalne.

Doskonałość struktury krystalograficznej otrzymanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej wysokiej rozdzielczości. Pomiary prowadzono na zakupionym przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej dyfraktometrze rentgenowskim wysokiej rozdzielczości firmy Philips (typ MRD-HRD). Mierzono krzywe odbić w układzie optyki 5-ciu kryształów (rys. 6.1a) oraz dla wybranych struktur mapy sieci odwrotnej w modzie optyki 7-miu kryształów (rys. 6.1b). W pomiarach korzystano z promieniowania charakterystycznego miedzi $\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1,540562 \text{ \AA}$ [108].



Rys. 6.1. Optyka układu pomiarowego dyfraktometru rentgenowskiego wysokiej rozdzielczości: a) tryb pomiaru krzywych odbić; b) mod potrójnej osi przy pomiarze mapy sieci odwrotnej [108].

6.1.1. Pomiary krzywych odbić wybranych heterostruktur.

Najprostszym pomiarem dyfraktometrycznym jest uzyskanie tzw. krzywej odbicia (ang. *rocking curve*). Obracając próbkę rejestruje się natężenie fali odbitej w funkcji kąta położenia kryształu ω . Mierzono krzywe odbić wszystkich wykonanych heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ dla refleksu 004. Pomiary te stanowiły podstawę szybkiej oceny:

- doskonałości strukturalnej heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$,
- niedopasowania parametrów sieciowych warstw $GaAs$ i $Al_xGa_{1-x}As$ (dla różnych wartości x),
- jakości międzypowierzchni,
- grubości i składu chemicznego pojedynczych warstw $Al_xGa_{1-x}As$ oraz wielowarstw w bardziej skomplikowanych heterostrukturach typu MQW czy zwierciadeł Bragga.

Pomiary krzywych odbić pozwoliły także na bieżącą kontrolę i weryfikację technologii wzrostu heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$. Na rys. 6.2a przedstawiono przykładowe krzywe odbić dla warstw $AlAs$ o zmiennej grubości (AX4-0,32 μm ; AX5-0,15 μm ; AX6-0,23 μm), natomiast na rys. 6.2b krzywe odbić warstw $Al_xGa_{1-x}As$, osadzanych w różnych temperaturach ($T_g=670$ i $700^\circ C$). Stosując prawo Bragga dla układu regularnego [10] z rozseparowania refleksów możemy obliczyć różnicę parametrów sieciowych między warstwą i podłożem, a następnie skład chemiczny warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ (wzór 2, rozdz. 2.3.1.1. [76]). Wzrost odległościątowej pomiędzy pikami podłożowym i warstwy $Al_xGa_{1-x}As$ świadczy o wzroście parametru sieciowego warstwy i ułamka molowego x . Grubość warstwy można wyznaczyć na podstawie trzech cech krzywych odbić [76]:

- a) stosunku wielkości pików od warstwy i podłoża (stosuje się do warstw grubych $>2\mu m$),
- b) szerokości połówkowej piku od krzywej odbić warstwy,
- c) częstości występowania oscylacji interferencyjnych (Pendellösung), widocznych przy użyciu skali logarytmicznej na rys. 6.2a, b.

W celu szybkiego wyznaczenia grubości osadzanych warstw $Al_xGa_{1-x}As$ korzystano z trzeciej z wymienionych cech, stosując wzór (39) [109]:

$$t = \lambda \sin \varepsilon / \Delta\theta \sin 2\theta \quad (39)$$

gdzie:

t – grubość warstwy,

λ - długość promieniowania rentgenowskiego,

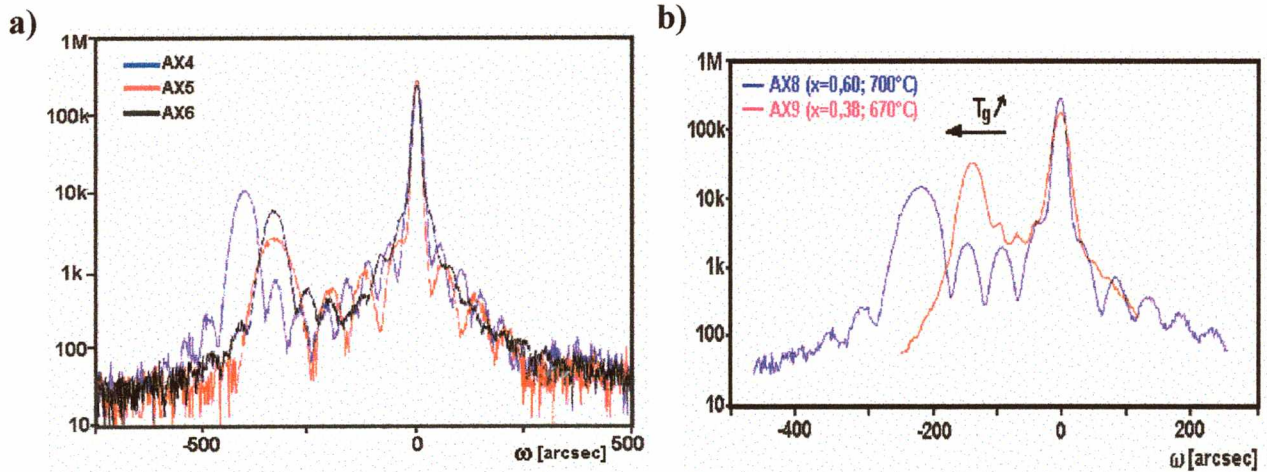
ε - kąt pomiędzy wiązką odbitą a powierzchnią próbki,

$\Delta\theta$ - odstęp między oscylacjami interferencyjnymi,
 θ - kąt Bragga.

Dla refleksu symetrycznego (004), kiedy kąt ε jest równy kątowi Bragga θ , wzór (39) upraszcza się do postaci [109]:

$$t = \lambda / 2\Delta\theta \cos \theta \quad (40)$$

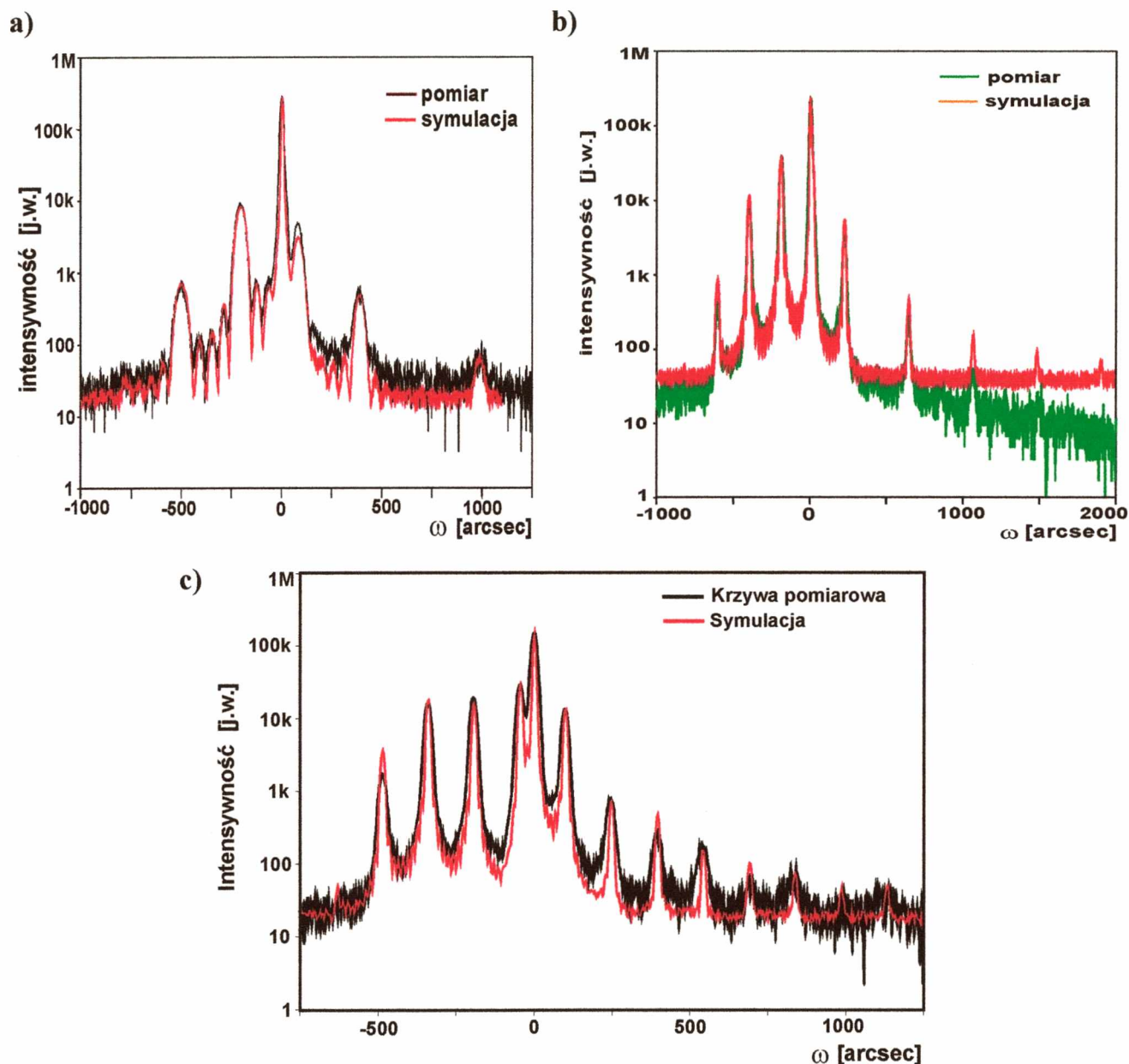
Należy jednak zaznaczyć, że obecność oscylacji interferencyjnych jest uwarunkowana dobrą jakością strukturalną osadzanych heterostruktur, a przede wszystkim granic rozdziału. W sytuacji, gdy warstwy są zdefektowane oscylacje te nie są obserwowane, refleks od warstwy jest poszerzony i analiza krzywych odbić staje się utrudniona. Ponadto w przypadku warstw cienkich o parametrze sieciowym bliskim wartości parametru podłożowego, konieczne jest stosowanie symulacji komputerowych. Symulacje te stosowano do analizy wszystkich krzywych odbić wykonanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Na rys. 6.2a widać wyraźnie wzrost częstości oscylacji interferencyjnych wraz ze wzrostem grubości warstw AlAs. Na podstawie analizy zmierzonych krzywych odbić z rys. 6.2b potwierdzona została temperaturowa zależność (rozdz. 5.3.1.) szybkości wzrostu i składu chemicznego warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Dla przedstawionych krzywych podwyższenie temperatury osadzania T_g z 670 na 700°C powoduje zmniejszenie grubości warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (z 0,64 μm na 0,39 μm) i wzrost parametru x (z wartości 0,38 do 0,6).



Rys. 6.2. Krzywe odbić warstw epitaksjalnych: a) AlAs o zmiennej grubości (AX4-0,32 μm ; AX5-0,15 μm ; AX6-0,23 μm); b) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o zmiennej grubości i składzie chemicznym (różne temperatury wzrostu: $T_g=670$ i 700 °C).

Mierzono także krzywe odbić zwierciadeł Bragga, wykonanych na bazie układu materiałowego AlAs/GaAs. Badano trzy rodzaje struktur zaprojektowanych na długość fali 500, 600 i 870nm, o różnej ilości par warstw AlAs/GaAs. Technologia tych

zwierciadeł została opisana w rozdz. 5.2.4.. Otrzymane krzywe odbić przedstawiono na rys. 6.3a, b, c. Obecność oscylacji interferencyjnych oraz zgodność krzywych pomiarowych i symulacyjnych świadczy o bardzo dobrej jakości krystalograficznej mierzonych struktur. Na podstawie przeprowadzonych symulacji precyzyjnie określono grubość warstw AlAs i GaAs wykonanych reflektorów, a otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 20. W nawiasach, obok zmierzonych grubości warstw, podano wartość błędu pomiędzy grubością planowaną w technologii i określoną na podstawie symulacji krzywych odbić.



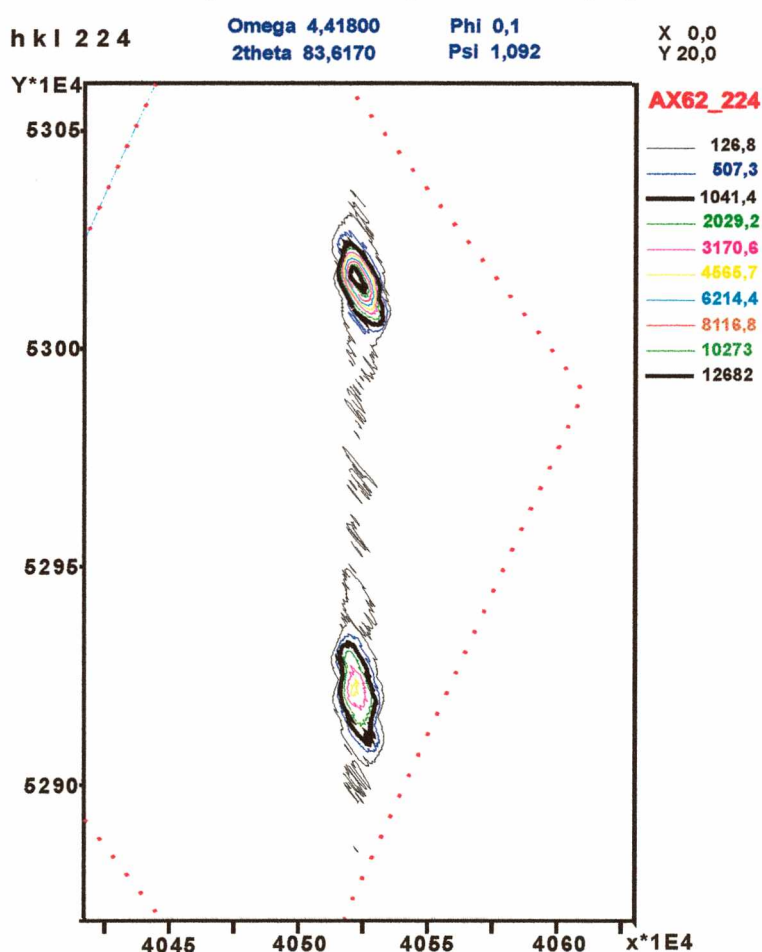
Rys. 6.3. Dyfraktogramy rentgenowskie dla refleksu 0 0 4 różnych struktur zwierciadeł Bragga: a) $5 \times (AlAs/GaAs)$, $\lambda = 500nm$; b) $10 \times (AlAs/GaAs)$, $\lambda = 600nm$; c) $10 \times (AlAs/GaAs)$, $\lambda = 870nm$.

Tabela 20. Wyniki pomiarów krzywych odbić różnych struktur zwierciadeł Bragga AlAs/GaAs.

nazwa próbki	długość fali [nm]	ilość par warstw AlAs/GaAs	grubość warstw reflektora (plan) [nm]		Grubość warstw reflektora (pomiar) [nm]	
			AlAs	GaAs	AlAs	GaAs
AX24	500	5	37,1	28,9	35,6 (4%)	28 (3%)
AX106	600	10	47,7	38,3	46,5 (2,5%)	44,5 (16,3%)
AX119	870	10	73,0	59,9	67 (8,2%)	62 (3,5%)

6.1.2. Pomiary dwuwymiarowej mapy sieci odwrotnej.

Dla wybranych heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ wykonano również pomiary dwuwymiarowej mapy sieci odwrotnej. Pomiary te dają pełniejszą informację o jakości strukturalnej materiału, stopniu mozaikowatości warstw, defektach, naprężeniach czy stopniu zrelaksowania warstw w porównaniu do pomiarów krzywych odbić.



Rys. 6.4. Dwuwymiarowa mapa sieci odwrotnej niedomieszkowanej heterostruktur $Al_{0,58}Ga_{0,42}As/GaAs$ (próbka AX62) dla refleksu asymetrycznego 2 2 4.

Przykładową mapę sieci odwrotnej niedomieszkowanej heterostruktury $Al_{0,58}Ga_{0,42}As/GaAs$ (AX62) dla refleksu asymetrycznego 224 pokazano na rys. 6.4. Położenie węzłów sieci odwrotnej warstwy i podłoża na jednej linii równoległej do osi Y oraz brak rozmycia tych węzłów w kierunku równoległym do osi X, świadczy o całkowitym naprężeniu warstwy $Al_{0,58}Ga_{0,42}As$ i jej wysokiej jakości strukturalnej.

6.2. Właściwości elektrofizyczne.

6.2.1. Pomiary koncentracji nośników ładunku.

W celu określenia koncentracji nośników ładunku elektrycznego w domieszkowanych heterostrukturach $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$, korzystano z profilera elektrochemicznego (Electrochemical Capacitance-Voltage (EC-V) profiler) PN 4300 firmy Bio-Rad [110]. Pomiary oparte są na analizie pojemnościowo-napięciowej obszaru zubożonego w zaporowo spolaryzowanym złączu Schottky'ego, utworzonego na granicy półprzewodnik-elektrolit [92]. Elektrolitem dla warstw GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$ jest roztwór soli o nazwie handlowej TIRON. Rozkład koncentracji domieszki, aktywnej elektrycznie, oraz głębokość wnikania ładunku przestrzennego określane są na podstawie zależności [92,111]:

$$N(x_d) = \pm \frac{C^3}{q\epsilon_r\epsilon_s A^2} \left(\frac{dC}{dU} \right)^{-1}; \quad x_d = \frac{\epsilon_r\epsilon_s A}{C} \quad (41)$$

gdzie:

A – powierzchnia złącza,

ϵ_r – bezwzględna przenikalność dielektryczna próżni,

ϵ_s – względna przenikalność dielektryczna badanego półprzewodnika,

q – ładunek elementarny,

C – pojemność złącza,

x_d – głębokość obszaru zubożonego.

W odróżnieniu od klasycznej metody C-V (nieniszczącej) pomiar wykonuje się cyklicznie, po etapie anodyzacji i strawieniu tlenku badanego półprzewodnika. Głębokość trawienia określana jest z prawa elektrolizy Faraday'a [110]:

$$x_t = \frac{M}{z \cdot F \cdot \rho \cdot A} \int Idt \quad (42)$$

gdzie:

x_t – głębokość trawienia,

M – masa cząsteczkowa półprzewodnika,

z – ładunek niesiony z rozpuszczoną molekułą półprzewodnika (dla GaAs $z=6$),

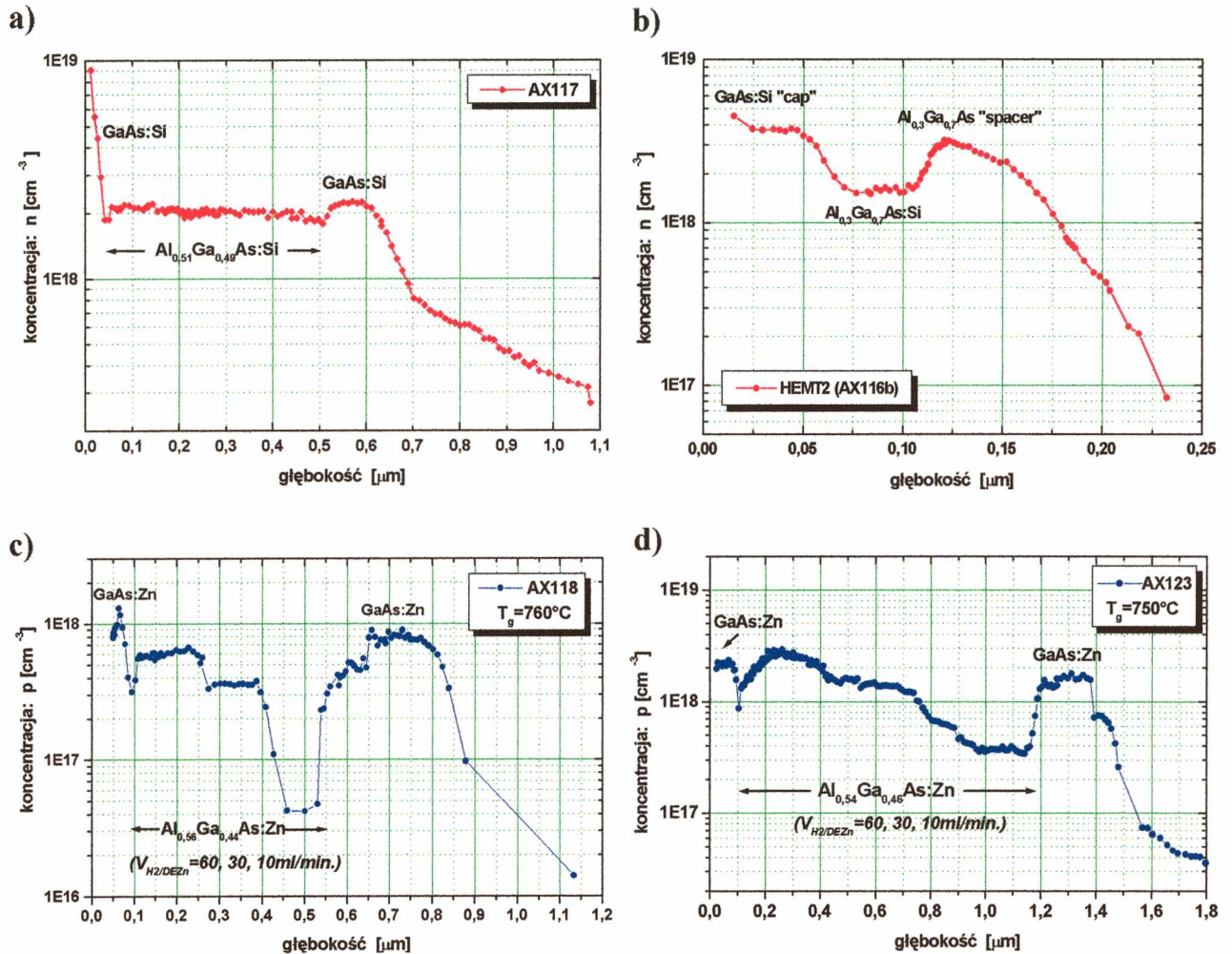
F – stała Faradaya,
 ρ – gęstość półprzewodnika,
 A – trawiona powierzchnia,
 I – natężenie prądu trawienia.

Trawienie półprzewodnika pozwala na stosowanie małych napięć polaryzacji, dzięki czemu profilowanie nie jest ograniczone napięciem przebicia tak jak w przypadku metody klasycznej. Stosunkowo duża powierzchnia kontaktu i rezystancja szeregowo elektrolitu wymusza stosowanie niskich częstotliwości pomiarowych ($0,3 \div 25 \text{ kHz}$). Korzystając z metody elektrochemicznej możemy badać różne struktury półprzewodnikowe, zarówno pod względem rodzaju i poziomu domieszkowania a także składu chemicznego. Zastosowanie elektrolitu, przepuszczalnego dla światła, pozwala na obserwację zjawisk fotowoltaicznych w warstwach GaAs i związkach pokrewnych. Zestaw PN 4300 zawiera przystawkę do spektroskopii fotowoltaicznej (PVS), która umożliwia pomiar widm absorpcji fotowoltaicznej w zakresie długości fal od 500 do 1000 nm. Pozwala to na określanie szerokości przerwy energetycznej, a tym samym składu chemicznego badanych półprzewodników. Ma to szczególne znaczenie w przypadku badania warstw $Al_xGa_{1-x}As$ czy innych związków wieloskładnikowych, dla których możemy jednocześnie mierzyć rozkład koncentracji domieszki i równocześnie zmiany składu chemicznego.

Wykonano szereg pomiarów heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ domieszkowanych krzemem i cynkiem, których technologia została opisana w rozdziale 5.4.. Na rys. 6.5a, b, c, d przedstawiono rozkład koncentracji nośników ładunku w następujących strukturach testowych:

- **podłoże S.I. GaAs-GaAs:Si- $Al_{0,51}Ga_{0,49}As$:Si-GaAs:Si „cap”** (próbka AX117, rys. 6.5a). Dla warstw GaAs:Si wartość przepływu silanu wynosiła 15 ml/min., warstwa $Al_{0,51}Ga_{0,49}As$:Si była osadzana w trzech etapach dla przepływu $V_{SiH_4}=10, 15, 20 \text{ ml/min.}$;
- **podłoże S.I. GaAs-GaAs(bufor)- $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ „spacer” - $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$:Si-GaAs:Si „cap”** (próbka AX116b, rys. 6.5b). Wartość przepływu silanu, dla obu domieszkowanych warstw, była stała i wynosiła 20 ml/min.. Struktura była testem technologii tranzystora HEMT;
- **podłoże S.I. GaAs-GaAs:Zn- $Al_{0,56}Ga_{0,44}As$:Zn-GaAs:Zn „cap”** (próbka AX118, rys. 6.5c); **podłoże S.I. GaAs-GaAs:Zn- $Al_{0,54}Ga_{0,46}As$:Zn-GaAs:Zn „cap”** (próbka

AX123, rys. 6.5d). Dla próbki AX118 i AX123 warstwa $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Zn}$ była osadzana w trzech etapach dla przepływu $V_{\text{H}_2/\text{DEZn}}=10, 30, 60\text{ml/min.}$ Temperatura wzrostu T_g i wartość przepływu $V_{\text{H}_2/\text{DEZn}}$ dla warstw $\text{GaAs}:\text{Zn}$ wynosiła: 760°C , 40ml/min. (próbka AX118); 750°C , 40 i 60ml/min. (próbka AX123).



Rys. 6.5. Rozkład koncentracji nośników ładunku elektrycznego w heterostrukturach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ domieszkowanych: a) i b) krzemem (struktura AX117 i AX116b); c) i d) cynkiem (struktura AX118 i AX123).

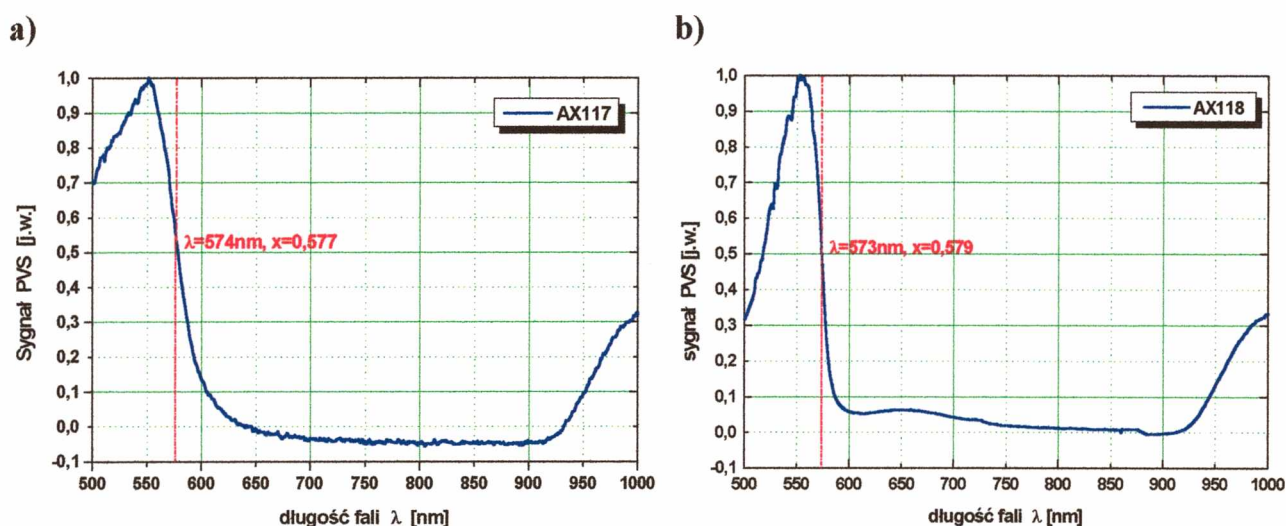
Otrzymane rozkłady świadczą o wysokiej jednorodności domieszkowania heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Pewne zaburzenia koncentracji występują jedynie na powierzchni struktur i w obszarach przejściowych pomiędzy warstwami o różnym składzie chemicznym i koncentracji domieszki, co jest cechą charakterystyczną stosowanej metody pomiarowej.

6.2.2. Spektroskopia fotowoltaiczna.

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, zestaw pomiarowy PN 4300 firmy Bio-Rad zawiera przystawkę do spektroskopii fotowoltaicznej (PVS), która pozwala na określenie

szerokości przerwy energetycznej, a tym samym składu chemicznego badanych półprzewodników w zakresie widmowym od 500 do 1000nm [110]. Podczas pomiarów rozkładu koncentracji nośników ładunku w domieszkowanych heterostrukturach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, mierzono również widma PVS, w celu kontroli składu chemicznego warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Otrzymane wartości parametrów x porównywano z wynikami pomiarów rentgenowskich wysokiej rozdzielczości (tabela 21). Na rys. 6.6a, b przedstawiono widma PVS dla warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ domieszkowanych krzemem i cynkiem, omawianych wcześniej struktur AX117 i AX118.

Pomiary były dokonywane kilkakrotnie, po strawieniu warstwy GaAs „cap”, aż do momentu usunięcia całej warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Na rys. 6.6 pokazano przykładowe widma PVS, mierzone na głębokości 95nm i 278nm, odpowiednio dla próbki AX117 i AX118. Wartość parametru x nie ulegała zmianie podczas procesu trawienia, co świadczy o bardzo dobrej jednorodności składu chemicznego badanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w funkcji głębokości.



Rys. 6.6. Widma PVS warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ domieszkowanych: a) krzemem (próbka AX117); b) cynkiem (próbka AX118).

W tabeli 21 zestawiono wartości parametru x w domieszkowanych warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, otrzymane z badań rentgenowskich i z pomiarów PVS. Wartości parametru x w domieszkowanych warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, określone na podstawie widm PVS, są zbliżone do wartości w warstwach niedomieszkowanych. W przypadku pomiarów rentgenowskich występują znaczące różnice pomiędzy parametrami x w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ domieszkowanych i niedomieszkowanych. Zjawisko to można wytłumaczyć wpływem domieszki na parametr sieciowy osadzanych warstw. W przypadku krzemu, przy dużych

koncentracjach, obserwuje się „kurczenie” parametru sieciowego (rozdz. 2.3.1.4.), co dla warstw $Al_xGa_{1-x}As$ jest równoznaczne z mniejszą zawartością glinu. Dla wyższych koncentracji domieszki cynkowej (próbki AX120 i AX123), wartość parametru x w warstwach $Al_xGa_{1-x}As:Zn$, określona z badań rentgenowskich, jest większa niż w warstwach niedomieszkowanych i wartości tego parametru wynikające z pomiarów PVS. Można zatem przypuszczać, że cynk, w przeciwieństwie do krzemu, powoduje wzrost parametru sieciowego, co dla warstw $Al_xGa_{1-x}As$ oznacza wyższą wartość parametru x .

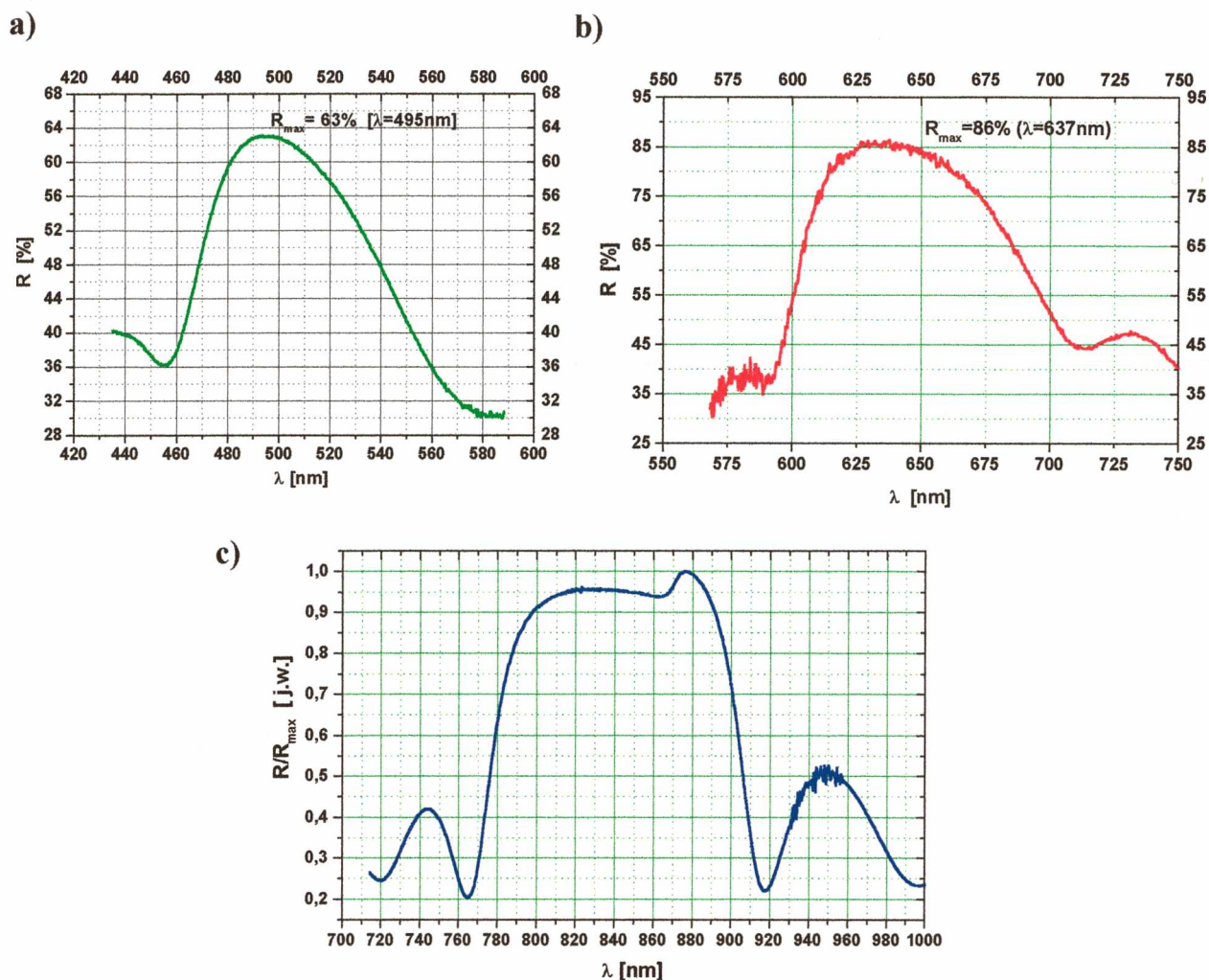
Tabela 21. Wartości parametru x w domieszkowanych warstwach $Al_xGa_{1-x}As$, otrzymane z badań rentgenowskich HRXRD i pomiarów PVS.

rodzaj warstwy	x (HRXRD)	x (PVS)	x (HRXRD) (niedomieszkowana warstwa $Al_xGa_{1-x}As$)
$Al_xGa_{1-x}As:Si$ (AX113)	0,27	0,30	0,29
$Al_xGa_{1-x}As:Si$ (AX117)	0,51	0,58	0,59
$Al_xGa_{1-x}As:Si$ (AX121)	0,53	0,58	0,59
$Al_xGa_{1-x}As:Zn$ (AX118)	0,56	0,58	0,59
$Al_xGa_{1-x}As:Zn$ (AX120)	0,64	0,58	0,59
$Al_xGa_{1-x}As:Zn$ (AX123)	0,59	0,54	—

6.3. Właściwości optyczne.

6.3.1. Pomiary energetycznego współczynnika odbicia.

W celu określenia charakterystyki odbiciowej struktur zwierciadeł Bragga, wykonano pomiary współczynników odbicia w temperaturze pokojowej na standardowym stanowisku do pomiarów energetycznego współczynnika odbicia. Jako źródło światła stosowano lampę halogenową (150W), dwusiatkowy monochromator GDM100 oraz fotodiode krzemową jako detektor. Pomiary były wykonywane w Pracowni Spektroskopii Półprzewodników Instytutu Fizyki PWr. Mierzono reflektory Bragga zaprojektowane na 500, 600 i 870nm, o różnej konfiguracji warstw $AlAs/GaAs$. Otrzymane widma przedstawiono na rys. 6.7a, b, a wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 22 [112,113]. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi prezentowanymi w pracach [39, 40, 91].



Rys. 6.7. Widma odbicia od reflektorów Bragga $AlAs/GaAs$: a) na 500nm, ilość par warstw 5; b) na 600nm, ilość par warstw 10; c) na 870nm, ilość par warstw 10.

Tabela 22. Wyniki pomiarów współczynnika odbicia R od różnych struktur zwierciadeł Bragga $AlAs/GaAs$.

nazwa próbki	długość fali [nm]		ilość okresów $AlAs/GaAs$	R [%]	pasmo wysokoodbiciowe [nm]
	plan	pomiar			
AX24	500	495 ($R_{\max}=63\%$)	5	>60%	32 ($R>60\%$)
AX106	600	637 ($R_{\max}=86\%$)	10	>80%	48 ($R>80\%$)
AX119	870	780÷880 ($R_{\max}>85\%$)	10	>85%	100 ($R>85\%$)

6.3.2. Spektroskopia fotoodbiciowa.

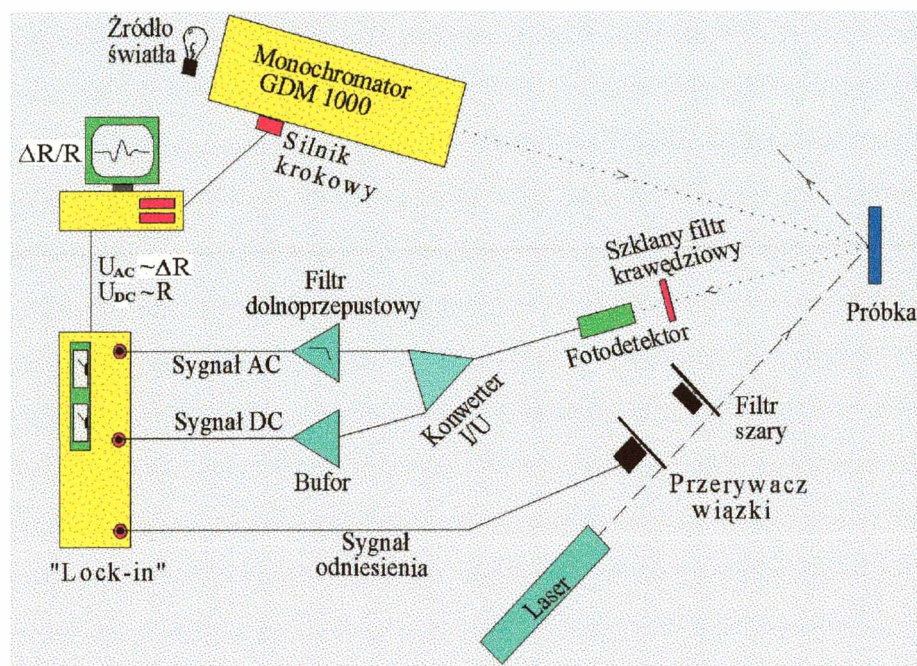
Spektroskopia fotoodbiciowa (**PR** - Photoreflectance) jest nieniszczącą metodą badania własności optycznych związanych ze strukturą elektronową półprzewodników i mikrostruktur półprzewodnikowych. Jako metoda modulacyjna spektroskopia ta

zapewnia dużą dokładność określania energii przejść optycznych. Dzięki różniczkowej naturze zostają uwidacznione szczególnie te części widma energetycznego, które są związane z przejściami międzypasmowymi (międzypodpasmowymi). W spektroskopii fotoodbiciowej wykorzystuje się istnienie w badanym materiale wewnętrznych pól elektrycznych (przypowierzchniowych lub przyłączeniowych). Modulację tego pola uzyskuje się przez optyczne wzbudzenie pary elektron-dziura, oświetlając próbkę dodatkowym źródłem światła, tzw. wiązką pompującą, która jest modulowana z określoną częstotliwością. Duża ilość obserwowanych przejść międzypasmowych, nawet w temperaturze pokojowej, pozwala na badanie nieciągłości pasm pomiędzy warstwami różnych półprzewodników, efektów sprzężenia pomiędzy studniami kwantowymi oraz dyspersji minipasmowej w supersieciach. Na podstawie pomiarów fotoodbiciowych można badać wiele ważnych właściwości materiałów półprzewodnikowych jak [114,115,116,117,118]:

- przejścia optyczne pomiędzy różnymi punktami strefy Brillouina,
- skład materiałów wieloskładnikowych,
- rozkład wewnętrznych pól elektrycznych,
- wartość naprężeń w strukturze,
- koncentrację nośników,
- energię poziomów domieszkowanych,
- oporność właściwą materiału.

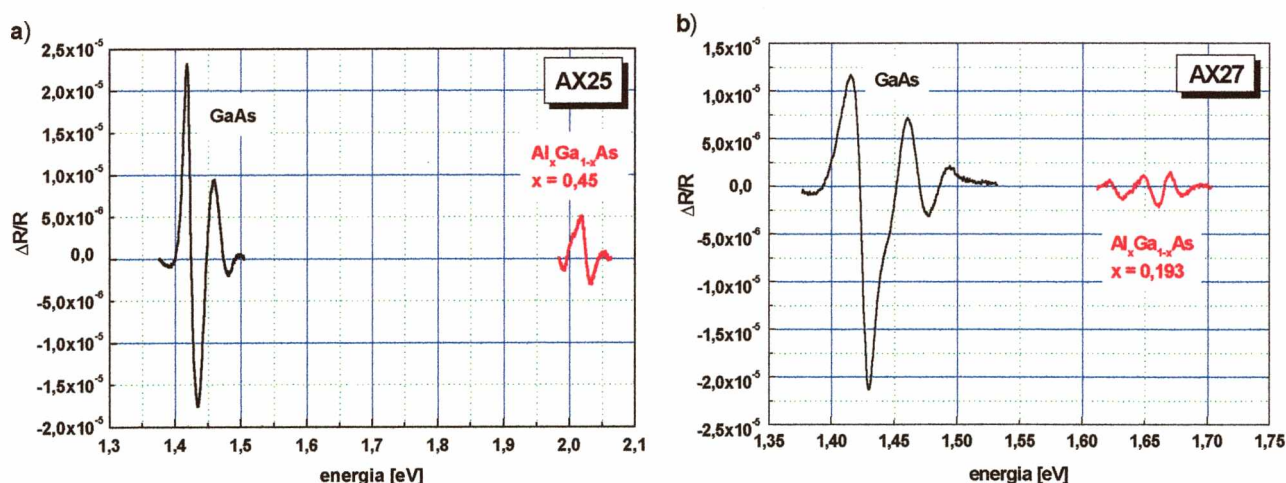
W pracy spektroskopia fotoodbiciowa była stosowana do określenia składu chemicznego osadzanych warstw $Al_xGa_{1-x}As$ oraz badania warstw $GaAs$ i $Al_xGa_{1-x}As$ planarnie domieszkowanych krzemem. Pomiary były wykonywane w Pracowni Spektroskopii Półprzewodników Instytutu Fizyki PWr. w układzie przedstawionym na rys. 6.8. Powierzchnia badanej próbki oświetlana jest dwiema wiązkami światła (obie wiązki skupiane są w tym samym miejscu na próbce). Jedna wiązka (próbkująca), której źródłem jest lampa halogenowa, po przejściu przez monochromator skupiana jest na próbce przez układ zwierciadeł lub soczewek. Druga wiązka (pompująca) z lasera He-Ne (lub Ar^+) jest modulowana w sposób mechaniczny z określoną częstotliwością. Światło monochromatyczne odbite od próbki skupiane jest na detektorze. Zawiera ono składową stałą (proporcjonalną do współczynnika odbicia R) i zmienną (proporcjonalną do zmian współczynnika odbicia ΔR , wywołanych modulacją). Obie składowe, po

odseparowaniu i pomiarze przez nanowoltomierz homodynowy, są rejestrowane przez komputer.



Rys. 6.8. Schemat układu do pomiarów spektroskopii fotoodbiciowej.

Przykładowe widma PR niedomieszkowanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, różniących się zawartością glinu w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (próbki AX25 i AX27), zamieszczono na rys. 6.9. Wartości parametru x określone na podstawie przedstawionych widm porównano z wynikami badań rentgenowskich (HRXRD) i PVS (tabela 23).



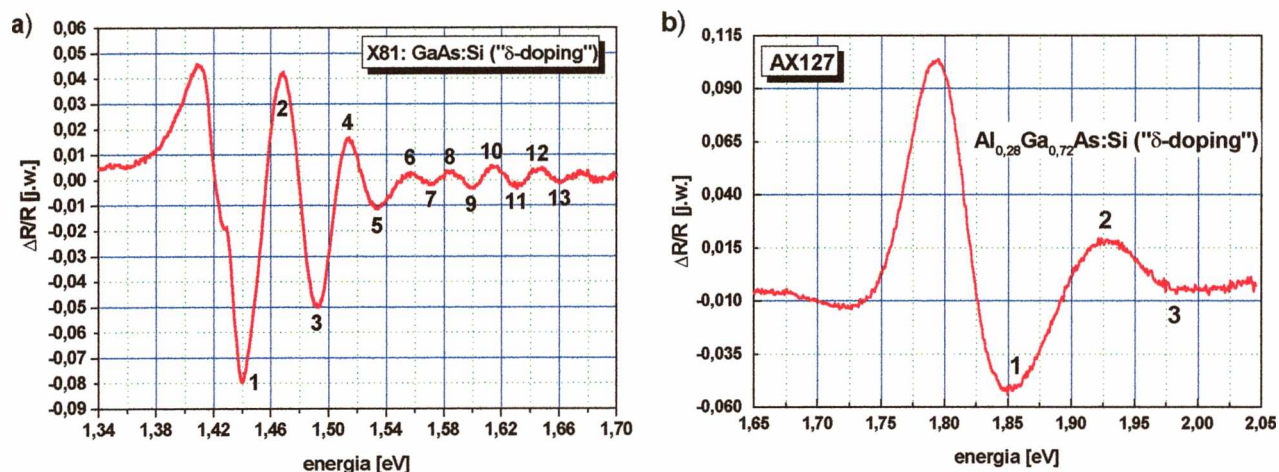
Rys. 6.9. Przykładowe widma PR heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ mierzone w $T=300\text{K}$: a) $x=0,45$; b) $x=0,19$.

Słaby sygnał od warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ związany jest z małą grubością tych warstw i stosunkowo grubą warstwą GaAs „cap”. Na rys. 6.10 przedstawiono widma PR dla warstw GaAs (próbki X81) i $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}$ (próbki AX127) planarnie domieszkowanych krzemem (opis technologii w rozdz. 5.4.3.1).

Tabela 23. Wartości parametrów x w warstwach $Al_xGa_{1-x}As$ (próbki AX25 i AX27) wyznaczone na podstawie pomiarów PR, HRXRD i PVS. Dodatkowo podano grubości warstw GaAs i $Al_xGa_{1-x}As$, określone z pomiarów HRXRD.

numer próbki	$d_{Al_xGa_{1-x}As}$ [nm]	d_{GaAs} [nm]	x (pomiar PR)	x (pomiar HRXRD)	x (pomiar PVS)
AX25	335	70	0,45	0,47	0,48
AX27	314	60	0,19	0,20	0,22

Ilość oscylacji Franza Kiełdysza, powyżej przerwy energetycznej warstwy $Al_{0,28}Ga_{0,72}As$, jest znacznie mniejsza (3) niż w widmie warstwy GaAs (ok. 13). Oznacza to, że jakość przypowierzchniowej niedomieszkowanej warstwy $Al_{0,28}Ga_{0,72}As$ jest gorsza od warstwy GaAs. Związane jest to bezpośrednio z technologią związków potrójnych $Al_xGa_{1-x}As$, które charakteryzują się większym stopniem zdefektowania oraz wyższą (o $90^\circ C$) temperaturą wzrostu warstwy $Al_{0,28}Ga_{0,72}As$, co pociąga za sobą poszerzenie profilu domieszki typu delta (rozdz. 5.4.3.2).



Rys. 6.10. Widmo PR dla warstw epitaksjalnych planarnie domieszkowanych krzemem: a) GaAs; b) $Al_{0,28}Ga_{0,72}As$.

Na podstawie otrzymanych widm PR można wyznaczyć zależność $4/3\pi(E_n - E_g)^{3/2}$ od numeru n -tego ekstremum oscylacji FK (gdzie: E_n – energia n -tego ekstremum, E_g – energia przerwy energetycznej badanego półprzewodnika) [117,118]. Zależność ta jest linią prostą i dla próbki X81 została przedstawiona na rys. 6.11. Z nachylenia otrzymanej krzywej można określić wartość $(\hbar\Omega)^{3/2}$ i wyliczyć natężenie pola elektrycznego z następującej zależności [117,118]:

$$(\hbar\Omega)^3 = \frac{q^2 \hbar^2 F^2}{2\mu} \quad (43)$$

gdzie:

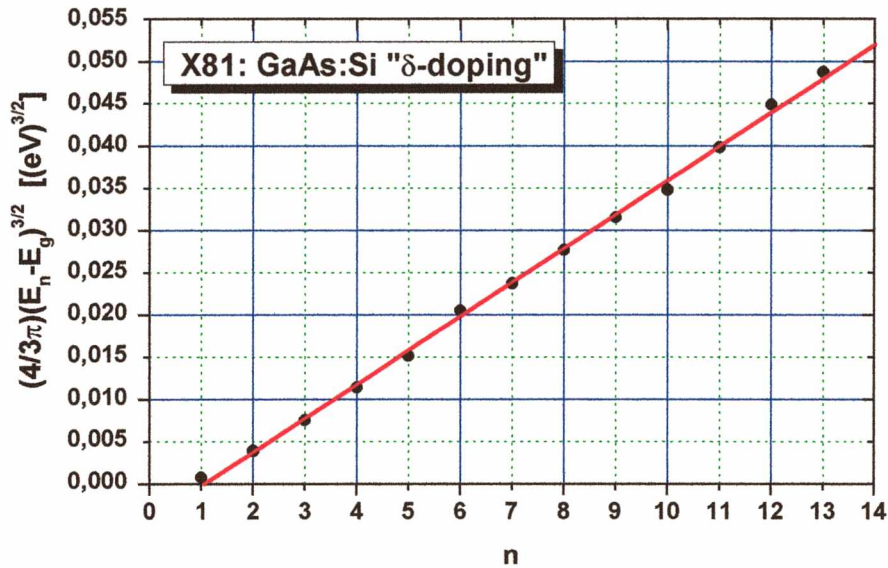
$\hbar\Omega$ - energia elektrooptyczna (energia uzyskana przez cząstkę swobodną w polu elektrycznym),

q – ładunek elementarny,

F – natężenie pola elektrycznego,

μ - międzypasmowa masa zredukowana w kierunku pola.

Korzystając ze wzoru (43) wyliczono wartość natężenia pola elektrycznego, związanego z obecnością domieszki typu delta, dla obu badanych struktur X81 i AX127. Wartość tego natężenia wynosi ok. 48kV/cm i 190kV/cm, odpowiednio dla przypowierzchniowej, niedomieszkowanej warstwy GaAs i $Al_{0,28}Ga_{0,72}As$. Wysoka wartość natężenia pola, otrzymana dla warstwy $Al_{0,28}Ga_{0,72}As$, wynika z mniejszej grubości tej warstwy oraz większej szerokości przerwy energetycznej (ok. 55nm, $E_g=1,82eV$), w porównaniu do warstwy GaAs (140nm, $E_g=1,42eV$).

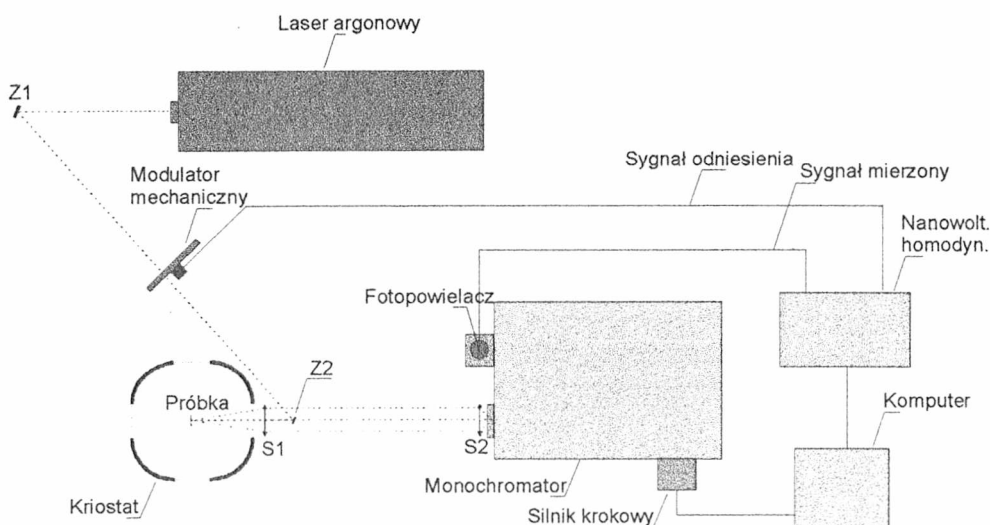


Rys. 6.11. Zależność $4/3\pi(E_n - E_g)^{3/2}$ od numeru ekstremum w widocznych oscylacjach FK widma PR warstwy GaAs planarnie domieszkowanej krzemem (próbka X81).

6.3.3. Pomiary widm fotoluminescencji.

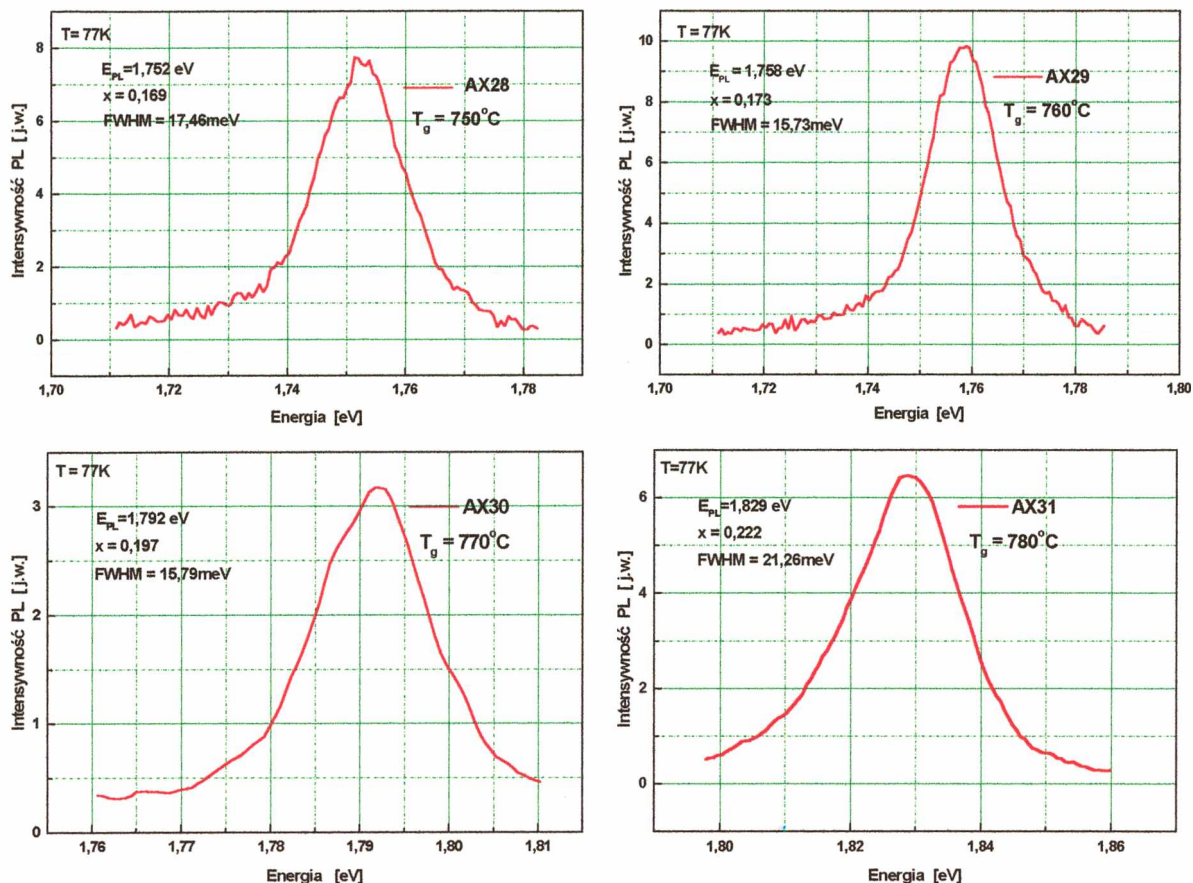
Fotoluminescencja jest czułą i nieniszczącą metodą analizy przejść promienistych w półprzewodnikach po pobudzeniu optycznym. Pomiary widm fotoluminescencji dostarczają informacji nie tylko o strukturze elektrooptycznej, ale także o domieszkach, defektach i naprężeniach. Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów fotoluminescencji heterostruktur $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ (próbka AX28, AX29, AX30, AX31), przeprowadzonych w Pracowni Spektroskopii Półprzewodników Instytutu Fizyki PWr.. Schemat układu

pomiarowego przedstawiono na rys. 6.12. Światło z lasera argonowego było kierowane na próbkę za pomocą układu lusterek i soczewek. Sygnał wyjściowy kierowano na szczelinę wejściową monochromatora. Do analizy promieniowania próbki użyto dwumetrowego monochromatora GDM 1000 firmy Karl-Zeiss. Stosowano fotopowielacz Hamamatsu, z którego sygnał rejestrowano za pomocą lock-in'a.



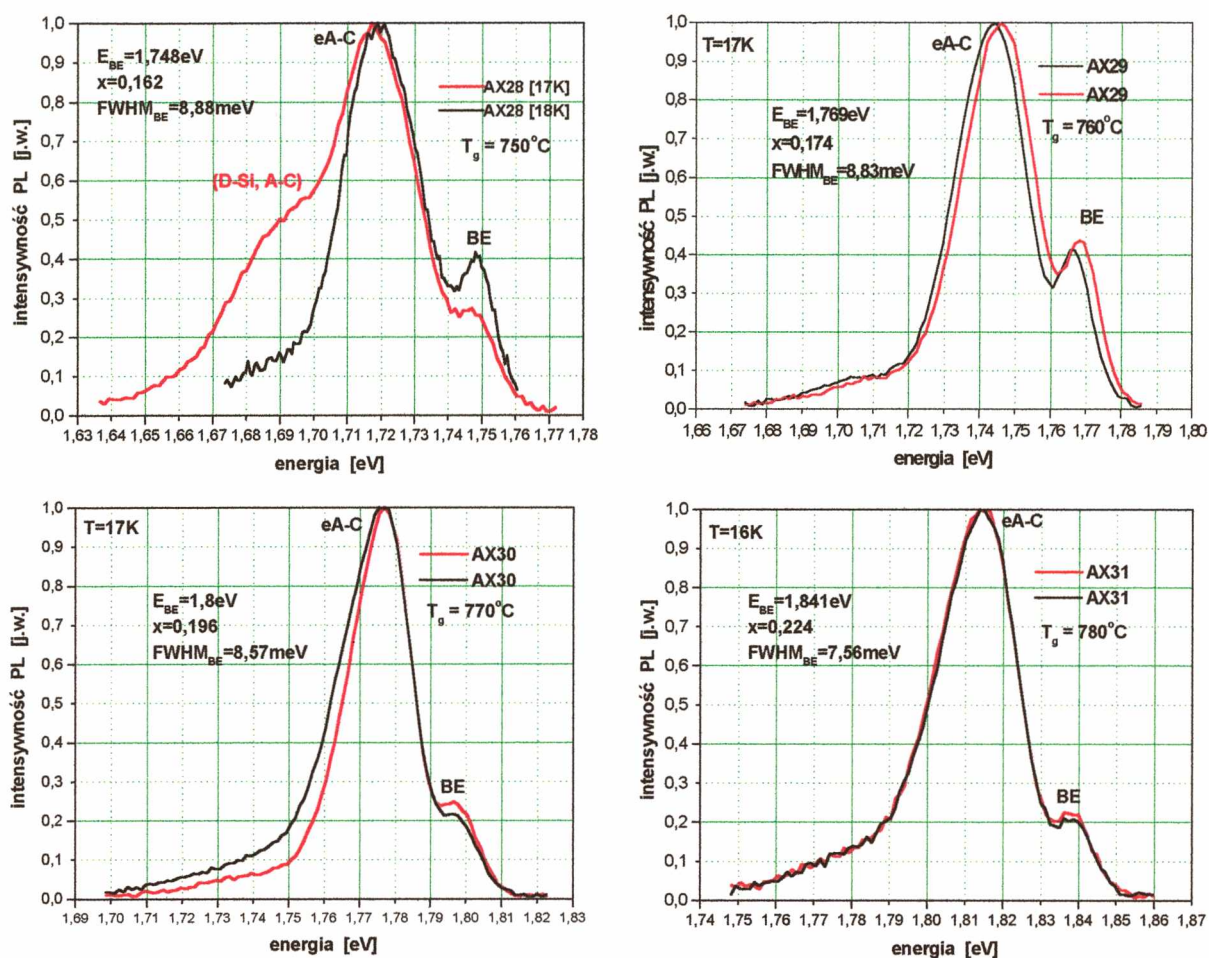
Rys. 6.12. Schemat układu do pomiarów fotoluminescencji.

Pomiary były wykonywane w temperaturze $T=77K$, 16 i 17K. Widma fotoluminescencji warstw $Al_xGa_{1-x}As$, mierzone w temperaturze $T=77K$ przedstawiono na rys. 6.13, a dla $T=16$ i 17K na rys. 6.14. Korzystając z aproksymacji Gaussa i Lorentza określono szerokości połówkowe linii emisyjnych zmierzonych widm PL. Najwyższe linie PL ($FWHM_{PL}=15,73meV$ i $15,79meV$), mierzone w $T=77K$, otrzymano dla warstw osadzanych w temperaturach $T_g=760^\circ C$ i $770^\circ C$. Dla widm PL ($T=16$ i 17K) dominującym sygnałem jest przejście pasmo-neutralny akceptor węglowy (eA-C), związane ze znacznym zanieczyszczeniem mierzonych warstw węglem. Jest to cechą charakterystyczną stosowanej techniki epitaksjalnej (patrz rozdz. 3.3.1.), zwłaszcza przy wykorzystaniu TMAI jako źródła glinu. Przejścia odpowiadające ekscytonom związanym (BE) (z ang. *bound exciton*) są słabsze, nie przekraczające 45% natężenia sygnału związanego z przejściami eA-C. Największy stosunek natężenia sygnału PL odpowiadającego rekombinacji ekscytonów związanych (BE) do sygnału związanego z przejściem pasmo-neutralny akceptor węglowy (eA-C) występuje w próbkach AX28 ($T_g=750^\circ C$) i AX29 ($T_g=760^\circ C$), ale szerokości połówkowe linii ekscytonowych są większe (8,88 i 8,83meV) niż w próbkach AX30 i AX31 (8,57 i 7,56meV), osadzanych w temperaturach $770^\circ C$ i $780^\circ C$.



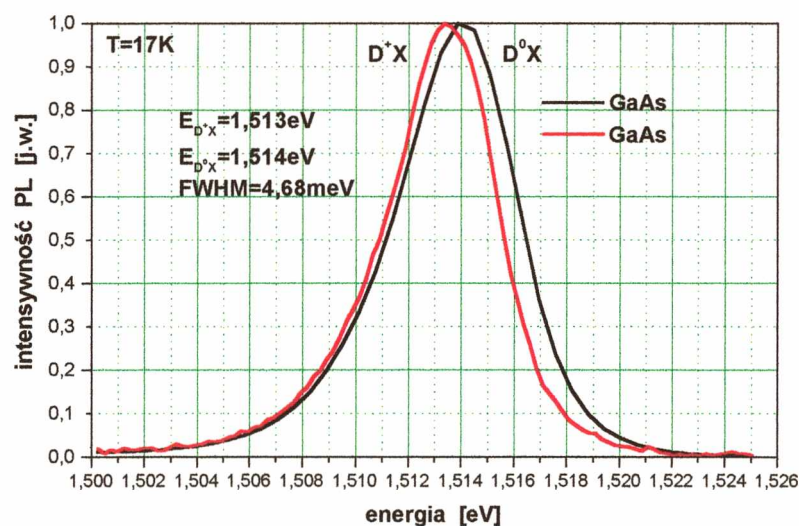
Rys. 6.13. Widma fotoluminescencji PL ($T=77\text{K}$) dla warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, osadzanych odpowiednio w temperaturze: 750 °C (próbka AX28), 760 °C (próbka AX29), 770 °C (próbka AX30), 780 °C (próbka AX31).

Powyższe spostrzeżenia potwierdzają fakt, że wzrost temperatury osadzania warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w technice MOVPE, zwiększa zanieczyszczenie tych warstw węglem, ale z drugiej strony zmniejsza prawdopodobieństwo wbudowywania się tlenu i poprawia ich właściwości optyczne. Dodatkową zaletą stosowania wyższych temperatur wzrostu jest, widoczna na przedstawionych widmach (rys. 6.14), większa jednorodność warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (krzywa czarna i czerwona odpowiada pomiarom w dwóch różnych miejscach na próbce). Największą niejednorodność wykazuje próbka AX28. W jednym z jej widm występuje dodatkowa linia związana z przejściem neutralny donator Si-neutralny akceptor C (DA), który nie występuje w żadnym z pozostałych widm. Szerokości połówkowe linii związanych z przejściami eA-C są dla wszystkich próbek podobne i wynoszą od 19,45 do 23,82 meV. Zmierzono również widmo PL dla warstwy GaAs obecnej w strukturze epitaksjalnej próbki AX28. Widmo to (rys. 6.15) zawiera jedną linię emisyjną odpowiadającą ekscytonowi związanemu na zjonizowanym lub neutralnym donorze o szerokości połówkowej ok. 4,68 meV.



Rys. 6.14. Widma fotoluminescencji PL ($T=16$ i 17K) dla warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, osadzonych odpowiednio w temperaturze: 750°C (próbka AX28), 760°C (próbka AX29), 770°C (próbka AX30), 780°C (próbka AX31).

W warstwie tej nie stwierdzono znaczącej obecności węgla, charakterystycznego dla związków potrójnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Na podstawie przeprowadzonej analizy widm PL wybrano temperaturę $T_g=760^\circ\text{C}$ jako optymalną dla wzrostu warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.



Rys. 6.15. Widmo fotoluminescencji PL ($T=17\text{K}$) dla warstwy GaAs, osadzonej w temperaturze 750°C (próbka AX28).

Parametry charakterystyczne zmierzonych widm PL w $T=16$ i 17K zestawiono w tabeli 24. Otrzymane linie emisyjne i ich szerokości połówkowe są zgodne z danymi literaturowymi, dla warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ osadzanych w technice MOVPE. Zawartość glinu w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ wyznaczano z następujących zależności, wiążących energie maksimum widm PL z parametrem x [119]:

$$E_{\text{PL}}(77\text{K}) = 1,443 \cdot x + 1,508 \quad [\text{eV}] \text{ dla } x \leq 0,41 \quad (44)$$

$$E_{\text{BE}}(2\text{K}) = 1,475 \cdot x + 1,513 \quad [\text{eV}] \text{ dla } x < 0,4 \quad (45)$$

Tabela 24. Wyniki pomiarów PL w $T=16$ i 17K próbek AX28, AX29, AX30, AX31.

numer próbki	energia maksimum [eV]	szerokość połówkowa linii emisyjnej [meV]	rodzaj przejść
AX28	1,748	8,88	rekombinacja ekscytynu związanego (BE)
	1,721	19,62	przejście pasmo-akceptor węglowy (eA-C)
	1,699	46,44	przejście donor Si-akceptor C (DA)
AX29	1,769	8,83	rekombinacja ekscytynu związanego (BE)
	1,743	21,50	przejście pasmo-akceptor węglowy (eA-C)
AX30	1,800	8,57	rekombinacja ekscytynu związanego (BE)
	1,776	19,45	przejście pasmo-akceptor węglowy (eA-C)
AX31	1,841	7,56	rekombinacja ekscytynu związanego (BE)
	1,812	23,85	pasmo-akceptor węglowy (eA-C)

6.4. Wnioski.

Podstawowymi metodami pomiarowymi, stosowanymi do badania właściwości otrzymanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ (niedomieszkowanych i domieszkowanych) oraz do bieżącej weryfikacji stosowanej technologii były:

1. Pomiary rentgenowskie wysokiej rozdzielczości (HRXRD).

Pomiary te wykazały bardzo dobrą jakość strukturalną osadzanych niedomieszkowanych i domieszkowanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, zarówno testowych jak i przyrządowych. Wszystkie otrzymane krzywe odbić (dla warstw nie grubszych od 700nm) charakteryzowały się obecnością oscylacji interferencyjnych (Pendellösung), co potwierdza wysoką jakość strukturalną tych warstw, a przede wszystkim interfejsów. Wyniki te zostały dodatkowo potwierdzone przez pomiary dwuwymiarowej mapy sieci odwrotnej, które wykazały całkowite naprężenie warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (tetragonalizacja komórki elementarnej). Pomiary rentgenowskie były najważniejszą metodą pomiarową, umożliwiającą bieżącą analizę i weryfikację

technologii. Szczególne znaczenie miały w przypadku badania struktur niskowymiarowych jak warstwy SLS i zwierciadła Bragga.

2. Pomiary koncentracji nośników ładunku (C-V i EC-V).

Pomiary te wykazały n typ przewodnictwa niedomieszkowanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o koncentracji nośników poniżej 10^{16}cm^{-3} . Świadczy to, że obecność węgla, wyraźnie widoczna w mierzonych niskotemperaturowych widmach fotoluminescencji, nie miała decydującego wpływu na typ przewodnictwa osadzanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Pomiary koncentracji nośników w domieszkowanych heterostrukturach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ typu p (Zn) i n (Si) potwierdziły dużą jednorodność procesu domieszkowania. Stwierdzono, że dla temperatur wzrostu $T_g=750\div 760^\circ\text{C}$ występuje nasycenie domieszki krzemowej w warstwach GaAs ($n_{\max}=4\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$) i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($n_{\max}=2\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$, dla $x=0,3$ i $0,58$). Wysokie koncentracje domieszki krzemowej i cynkowej (powyżej 10^{18}cm^{-3}) uzyskane dla warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ świadczą o ich wysokiej jakości strukturalnej i czystości (przede wszystkim o niskiej koncentracji tlenu). Pomiary C-V i EC-V stanowiły podstawową metodę badawczą warstw GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ z planarnym domieszkowaniem typu „δ” (Si).

3. Spektroskopia fotowoltaiczna (PVS).

Spektroskopię fotowoltaiczną stosowano, obok pomiarów rentgenowskich, do określenia składu domieszkowanych i niedomieszkowanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Wyniki pomiarów parametru x przy zastosowaniu obu metod były zbieżne w przypadku warstw niedomieszkowanych. Dla domieszkowanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, szczególnie przy dużych koncentracjach domieszek, wartość parametru x , określona na podstawie pomiarów HRXRD, nie odpowiadała wartości tego parametru otrzymanego dla warstw niedomieszkowanych. Można zatem przypuszczać, że wysokie koncentracje domieszki w warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ mogą być przyczyną zmiany parametru sieciowego, co wprowadza błąd w precyzyjnym wyznaczeniu składu tych warstw. W przypadku pomiarów PVS nie stwierdzono wpływu domieszkowania na wartość parametru x . Metoda ta może więc stanowić dokładniejsze narzędzie pomiarowe do określania składu silnie domieszkowanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

4. Pomiary energetycznego współczynnika odbicia (R).

Pomiary te stosowano przede wszystkim do wyznaczenia charakterystyk odbiciowych struktur zwierciadeł Bragga, wykonanych na bazie układu materiałowego AlAs/GaAs. Wartości współczynników odbicia otrzymane dla różnych konfiguracji

struktur zwierciadeł są zgodne z danymi literaturowymi [39,40,91]. Szerokość pasma wysokoodbiciowego rosła z długością charakterystyczną reflektora. Najszersze pasmo (ok. 100nm) otrzymano dla zwierciadła Bragga $10\times\text{AlAs}$ (73nm) /GaAs (59,9nm), zaprojektowanego na długość 870nm.

5. Spektroskopia fotoodbiciowa (PR).

Spektroskopia ta, poza możliwością wyznaczenia składu warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, służyła przede wszystkim do badania warstw GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ planarnie domieszkowanych krzemem. Najlepszą jakość tego typu domieszkowania stwierdzono dla warstwy GaAs (próbka X81). Analiza widma PR tej warstwy, pozwoliła na wyliczenie wartości natężenia pola elektrycznego w przypowierzchniowej niedomieszkowanej warstwie GaAs (48kV/cm) i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (190kV/cm), związanego z obecnością domieszki typu „ δ ”.

6. Fotoluminescencja (PL).

Pomiary fotoluminescencji w temperaturze 77K i 17K pozwoliły na określenie składu, jednorodności i czystości warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Na podstawie analizy widm PL (17K) stwierdzono, że:

- podstawowym zanieczyszczeniem warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ jest węgiel. Domieszki tej nie obserwowano w widmie dla warstwy GaAs, co potwierdza fakt, że stosowanie źródeł metylowych wpływa przede wszystkim na znaczące zanieczyszczenie węglem warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$,
- większą jednorodnością charakteryzują się warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ osadzone w wyższych temperaturach (760÷780°C),
- największy stosunek natężenia sygnału PL odpowiadającego rekombinacji ekscytónów związanych (BE) do sygnału związanego z przejściem pasmo-neutralny akceptor węglowy (eA-C) występuje w warstwach, osadzanych w temperaturach 750 i 760°C, ale szerokości połówkowe linii ekscytónowych są większe niż w warstwach osadzanych w wyższych temperaturach 770°C i 780°C. Potwierdza to fakt, że wzrost temperatury epitaksji zwiększa zanieczyszczenie warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ węglem, ale z drugiej strony polepsza ich parametry optyczne.

Na podstawie wyników pomiarów fotoluminescencji określono optymalną temperaturę wzrostu warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, która wynosi 760°C.

ROZDZIAŁ VII

TECHNOLOGIA STRUKTUR PRZYRZĄDOWYCH

Opracowana technologia epitaksji heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ (niedomieszkowanych i celowo domieszkowanych) została zastosowana do wytworzenia testowych struktur przyrządowych [112,113,120,121,122,123]. Poniżej przedstawiono technologię ich wykonania i podstawowe charakterystyki użytkowe.

7.1. Detektor MSM GaAs z rezonansowym wzmocnieniem optycznym.

Jak wspomniano w rozdziale 2.4.6 efekt rezonansowego wzmocnienia optycznego znalazł szerokie zastosowanie w konstrukcjach wielu przyrządów półprzewodnikowych. W przypadku fotodetektorów efekt ten zapewnia zdecydowane zmniejszenie grubości obszaru czynnego przy jednoczesnym wzroście sprawności kwantowej i szybkości działania. Dodatkową zaletą detektorów RCE jest wysoka selektywność detekowanego promieniowania, co decyduje o ich powszechnym zastosowaniu w nowoczesnych systemach transmisyjnych z podziałem długości fali (WDM) o niskim poziomie przesłuchów międzykanałowych.

Opracowana technologia niedomieszkowanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ pozwoliła na zaprojektowanie i wykonanie detektora RCE MSM pracującego na długości fali 870nm.

7.1.1. Projekt detektora RCE MSM na 870nm.

Schematyczny model detektora RCE przedstawiono na rys. 7.1 [40]. Na podstawie analizy teoretycznej tego modelu wyprowadzono ogólną zależność na sprawność kwantową detektora RCE [40, 124]:

$$\eta = \frac{P_1}{P_i} = \left(\frac{1 + R_2(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)d}}{1 - 2\sqrt{R_1 R_2(\lambda)}e^{-\alpha(\lambda)d} \cos(2\beta(L + L_{\text{eff}}) + \varphi_1 + \varphi_2) + R_1 R_2(\lambda)e^{-2\alpha(\lambda)d}} \right) \times (1 - R_1)(1 - e^{-\alpha(\lambda)d}) \quad (46)$$

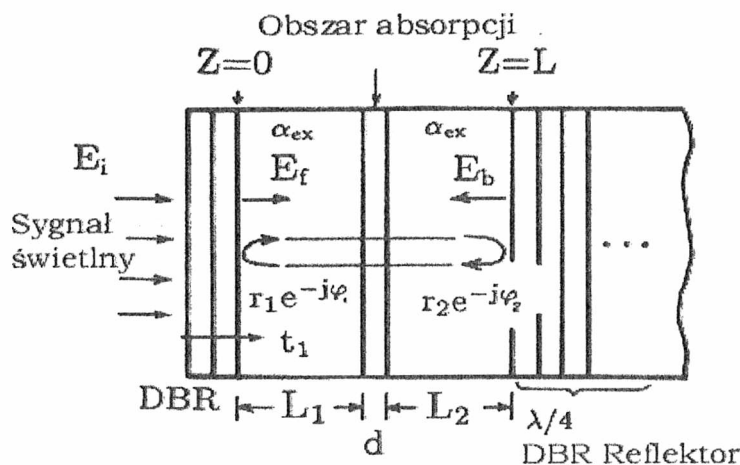
gdzie:

P_1 – moc optyczna wewnątrz obszaru aktywnego,

P_i – moc optyczna wewnątrz obszaru rezonatora,

L_{eff} – efektywna droga wnikania promieniowania w obszar zwierciadła Bragga
(na podstawie danych [40] $L_{\text{eff}} \approx 350\text{nm}$).

Pierwszy czynnik powyższego wzoru jest miarą wzmocnienia wnękowego.



$$R_1 = r_1^2, R_2 = r_2^2$$

gdzie:

E_i, E_f, E_b – składowe elektryczne fali padającej, odbitej od górnego i dolnego zwierciadła,

r_1, r_2 – moduł współczynnika odbicia fali od górnego i dolnego zwierciadła,

R_1, R_2 – współczynniki odbicia od górnego i dolnego zwierciadła,

β – stała propagacji,

α – współczynniki absorpcji,

d – grubość obszaru aktywnego,

L – długość rezonatora F-P,

φ – zmiana fazy fali przy przejściu pomiędzy zwierciadłami.

Rys. 7.1. Schematyczny model detektora RCE [40].

Na podstawie zależności (46) przeprowadzono szereg symulacji komputerowych, których celem było określenie wpływu podstawowych parametrów rezonatora (długości L , grubości obszaru aktywnego d , współczynników odbicia od dolnego i górnego zwierciadła R_1 i R_2) na sprawność kwantową i wzmocnienie optyczne detektora RCE. Szczegółowe wyniki przeprowadzonych symulacji zostały zaprezentowane w pracy [125], natomiast wnioski ogólne przedstawiono poniżej:

1. Długość L rezonatora:

- przyjmuje wartości skwantowane,
- ma decydujący wpływ na odległość między kolejnymi rezonansami. Im dłuższy rezonator tym gęściej rozmieszczone są maksima sprawności kwantowej,
- ma nieznaczny wpływ na szerokość połówkową pików. Im dłuższy rezonator tym mniejsza szerokość połówkowa pików wzmocnieniowego. Selektywność oraz warunki technologiczne narzucają nam kompromis określenia danej długości rezonatora,
- praktycznie nie ma wpływu na wartość wzmocnienia wewnętrznego.

2. Grubość obszaru czynnego:

- ma decydujący wpływ na wartość wzmocnienia wewnętrznego,
- zwiększenie grubości obszaru czynnego powoduje wzrost sprawności maksymalnej, ale jednocześnie obserwuje się pogorszenie selektywności.

3. Współczynnik odbicia od zwierciadła górnego R_1 :

- ma znaczny wpływ na wartość wzmocnienia wewnętrznego i selektywność detektora,

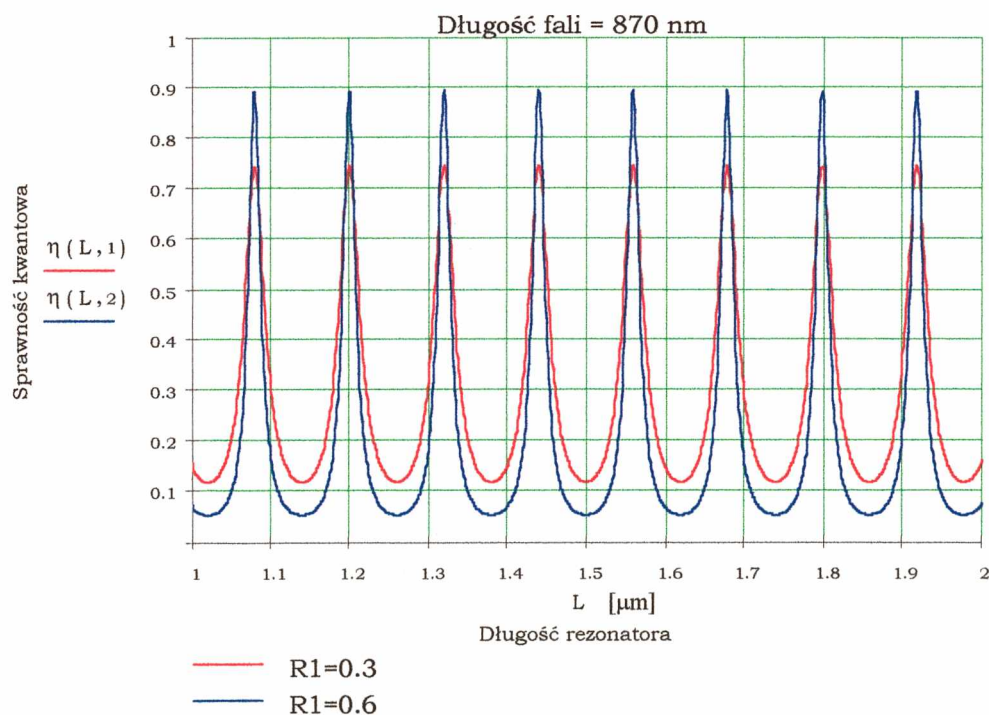
- ze względu na sprawność kwantową detektora RCE wartość tego współczynnika należy optymalizować, gdyż sygnał świetlny wprowadzany jest do struktury przez górne zwierciadło rezonatora.

4. Współczynnik odbicia od zwierciadła dolnego R_2 :

- **jest to kluczowy parametr rezonatora, mający wpływ na wszystkie parametry detektora RCE,**
- wartość maksymalna R_2 determinuje maksymalną czułość detektora,
- szerokość pasma wysokoodbiciowego determinuje selektywność detektora.

Podstawowe zadania konstrukcyjne dotyczące projektowania detektorów RCE, wynikające z przeprowadzonych symulacji to:

1. Opanowanie technologii wytwarzania zwierciadeł Bragga o bardzo dobrych parametrach strukturalnych i dużym współczynniku odbicia ($R_2 > 90\%$), ponieważ ich jakość wpływa praktycznie na wszystkie parametry detektora RCE.
2. Należy stosować możliwie cienkie obszary czynne detektorów i długie rezonatory optyczne.
3. Warstwy aktywne detektorów powinny być wykonywane z materiałów o mniejszej szerokości przerwy energetycznej w stosunku do pozostałej części rezonatora (minimalizacja absorpcji promieniowania, a tym samym jego strat, poza obszarem czynnym detektora).

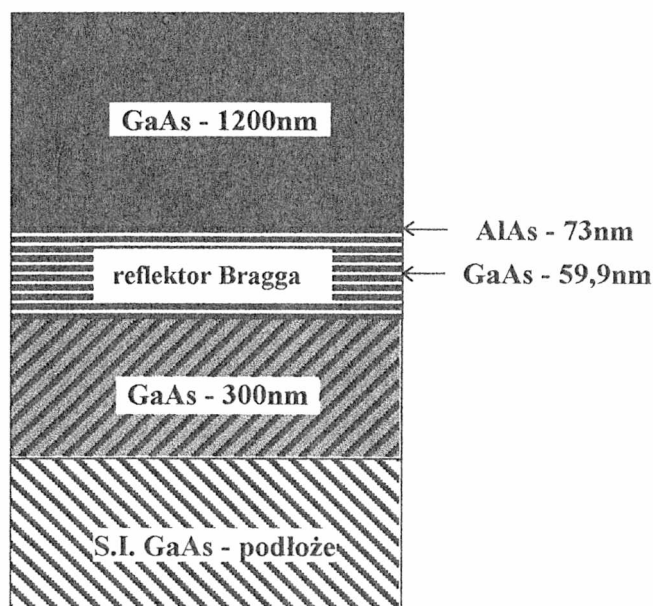


Rys. 7.2. Zależność sprawności kwantowej detektora RCE od długości rezonatora.

Na rys. 7.2 przedstawiono zależność sprawności kwantowej detektora RCE od długości rezonatora. Znajomość tej charakterystyki jest bardzo ważna, pozwala bowiem na określenie długości rezonatora, dla których wystąpi efekt rezonansowego wzmocnienia optycznego. Przebieg został zasymulowany dla długości fali 870nm i współczynników odbicia $R_1=30$ i 60% oraz $R_2=90\%$. Na podstawie przeprowadzonych symulacji komputerowych zaprojektowano najprostszą strukturę detektora RCE na 870nm (rys. 7.3), wykonaną na bazie układu materiałowego GaAs/AlAs.

7.1.2. Technologia detektora RCE MSM na 870nm.

Struktura epitaksjalna detektora RCE na długość fali 870nm była wykonana w dwóch etapach. W pierwszym etapie osadzono cienki (ok. 300nm) bufor GaAs a następnie reflektor Bragga $10 \times [\text{AlAs} (73\text{nm}) / \text{GaAs} (59,9\text{nm})]$ w temperaturze $T_g=760^\circ\text{C}$.



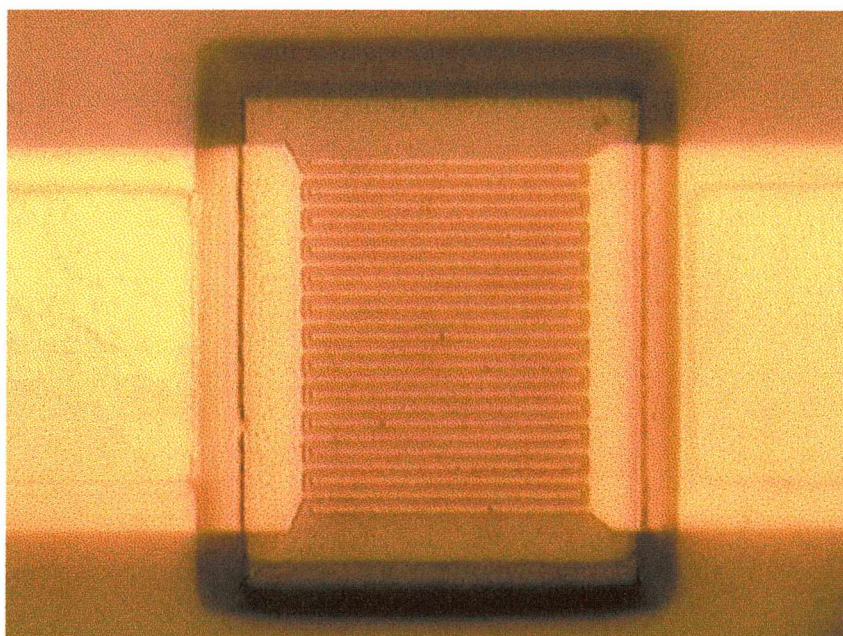
Rys. 7.3. Struktura epitaksjalna detektora RCE na 870nm.

Otrzymaną strukturę poddano badaniom rentgenowskim i odbiciowym, w celu kontroli jakości strukturalnej i pomiaru współczynnika odbicia zwierciadła Bragga. Wyniki tych pomiarów przedstawiono w rozdziale 6 (próbka AX119). Po badaniach kontrolnych przeprowadzono drugi etap wzrostu warstwy czynnej detektora (GaAs: 1,2 μm) w temperaturze 670 $^\circ\text{C}$. Najważniejsze parametry procesu osadzania całej struktury detektora zestawiono w tabeli 25. Grubość warstw reflektora określono na podstawie charakterystyki 2.28 (rozdz. 2.4.5) dla długości fali $\lambda=870\text{nm}$.

Tabela 25. Najważniejsze parametry wzrostu poszczególnych warstw detektora RCE na 870nm.

rodzaj warstwy	$V_{H_2/TMGa}$ [ml/min.]	$V_{H_2/TMAI}$ [ml/min.]	V_{AsH_3} [ml/min.]	τ [min.]	T_g [°C]
bufor GaAs	10/50	—	350	40	760
reflektor Bragga: 10×(AlAs/GaAs)	10/50	30/500	350	13/7	760
warstwa czynna	10/50	—	300	75	670

Kolejnym etapem technologii było wytrawienie wysp mesa o wymiarach $80\mu m \times 50\mu m$, w celu wytworzenie fotodetektorów o ściśle zdefiniowanym polu powierzchni. Trawienie prowadzono w roztworze $H_3PO_4:H_2O_2:H_2O$ o stężeniu 1:1:40 (szybkość trawienia $0,1\mu m/min.$). Metalizację grzebieniowej struktury kontaktu Schottky'ego wykonano metodą litografii „lift off” na bazie trójwarstwy Ti/Pd/Au. Stosowano różne konstrukcje geometryczne kontaktów, ze względu na szerokość palców i odległości między nimi (tabela 26). Zdjęcie wykonanej struktury fotodetektora przedstawiono na rys. 7.4.



Rys. 7.4. Zdjęcie wykonanej struktury fotodetektora RCE MSM na 870nm (próbka B).

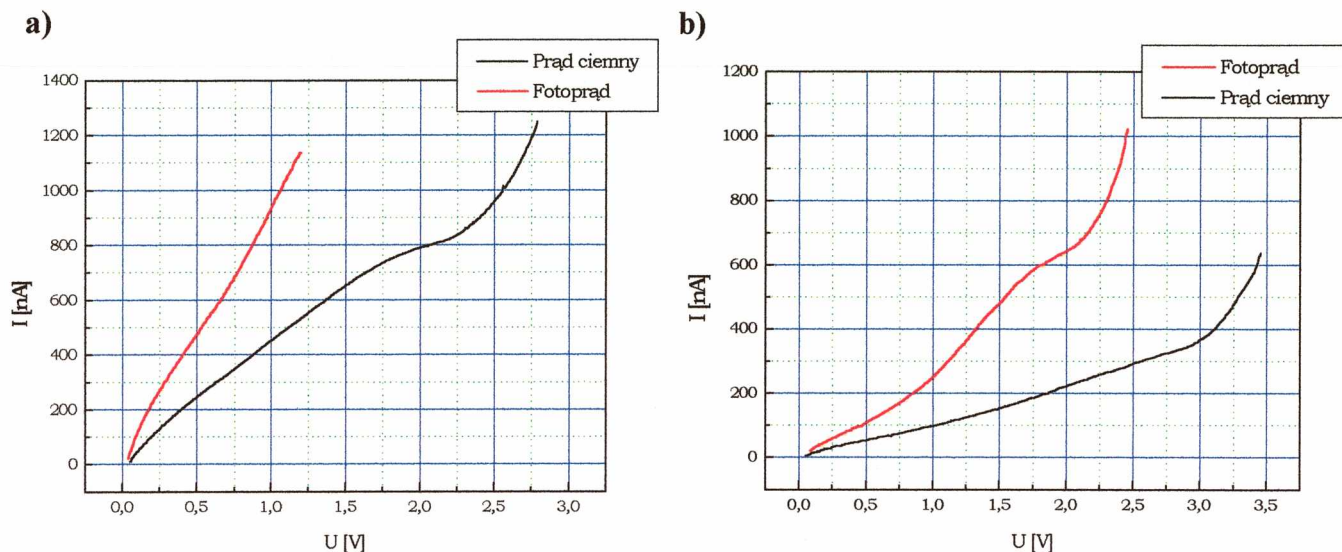
Tabela 26. Zestawienie konstrukcji geometrycznych kontaktów Schottky'ego do detektorów RCE MSM.

próbka	szerokość paska/odstęp [μm]	wykorzystanie powierzchni [%]
A	1/0,75	43
B	1/1	50
C	1/2	66
D	1,5/3,5	70

7.1.3. Pomiary otrzymanych detektorów RCE MSM.

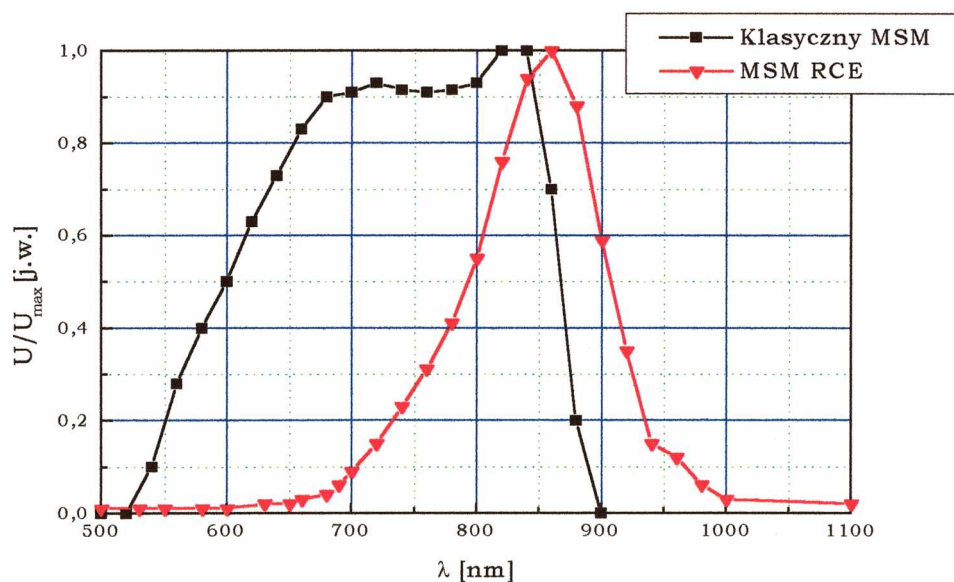
7.1.3.1. Pomiary widmowe i stałoprądowe.

Otrzymane struktury testowe detektorów RCE MSM zostały poddane pomiarom stałoprądowym, widmowym i częstotliwościowym. Na rys. 7.5a, b przedstawiono przykładowe charakterystyki stałoprądowe próbek C i D. Wartości prądów ciemnych są



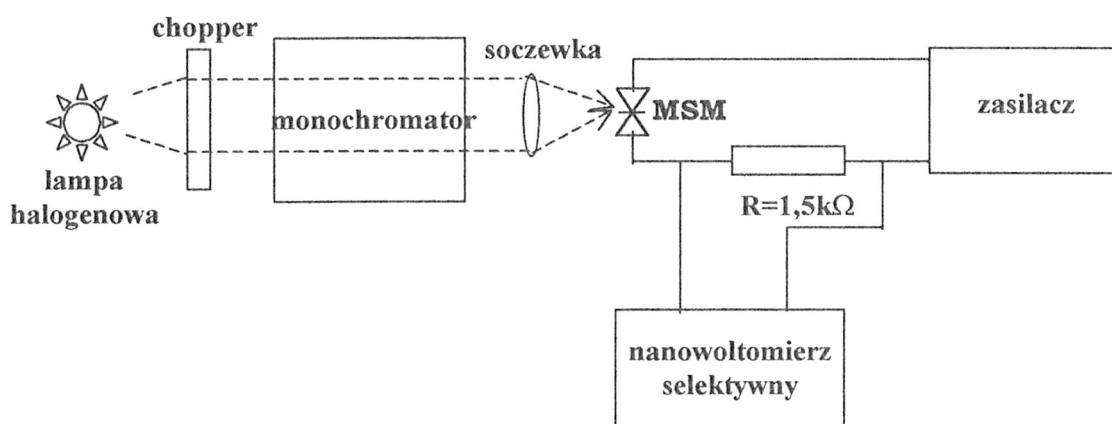
Rys. 7.5. Pomiary stałoprądowe detektora RCE MSM na 870nm: a) próbka C; b) próbka D.

większe (~ 100 nA) niż dla klasycznych struktur detektorów MSM ($2\div 25$ nA), wykonywanych w Instytucie Techniki Mikrosystemów PWr., na co w głównej mierze miała wpływ konfiguracja i technologia kontaktów Schottky'ego. Pomiary widmowe zostały przeprowadzone po zamontowaniu struktur w specjalne obudowy. Porównanie charakterystyk widmowych detektorów MSM, klasycznego i RCE (próbka C), przedstawiono na rys. 7.6,



Rys. 7.6. Porównanie charakterystyk widmowych detektorów MSM: klasycznego i RCE (próbka C).

natomiast schemat układu pomiarowego zamieszczono na rys. 7.7. Detektor klasyczny posiada wyraźną długofalową krawędź absorpcji, odpowiadającą szerokości przerwy energetycznej materiału warstwy czynnej (GaAs). Maksimum odpowiedzi detektora RCE przypada na 860nm, co dobrze pokrywa się z projektowaną długością 870nm (błąd względny w granicach 1%). Ponadto, kształt charakterystyki widmowej detektora RCE różni się zasadniczo od przebiegu detektora tradycyjnego. Po aproksymacji krzywą Gaussa szerokość połówkowa otrzymanej charakterystyki wynosi ok. 100nm. Jest to oczywiście dużo z punktu widzenia zastosowania w systemach WDM, należy jednak podkreślić, że jest to pierwsza i najprostsza struktura przyrządu optoelektronicznego, w której wykorzystano efekt wzmocnienia wnękowego i w dalszych pracach należy ją optymalizować.



Rys. 7.7. Schemat układu do pomiarów widmowych.

W celu określenia czułości prądowej detektora RCE MSM wykonano pomiary stałoprądowe, stosując jako pobudzenie optyczne diodę laserową z wyprowadzeniem światłowodowym. Długość emitowanego promieniowania wynosiła 870nm, czułość detektora mierzono dla różnych napięć polaryzacji ($U=1, 2, 3, 4, 5V$) i prądów diody laserowej ($I_d=10, 20, 30, 40, 50mA$) – rys. 7.8. Znając moc emitowanego promieniowania (dane producenta) i wartość fotoprądu, czułość prądową detektora RCE wyznaczano ze wzoru [126]:

$$R_i = \frac{I_f}{P_{opt.}} \quad [A/W] \quad (47)$$

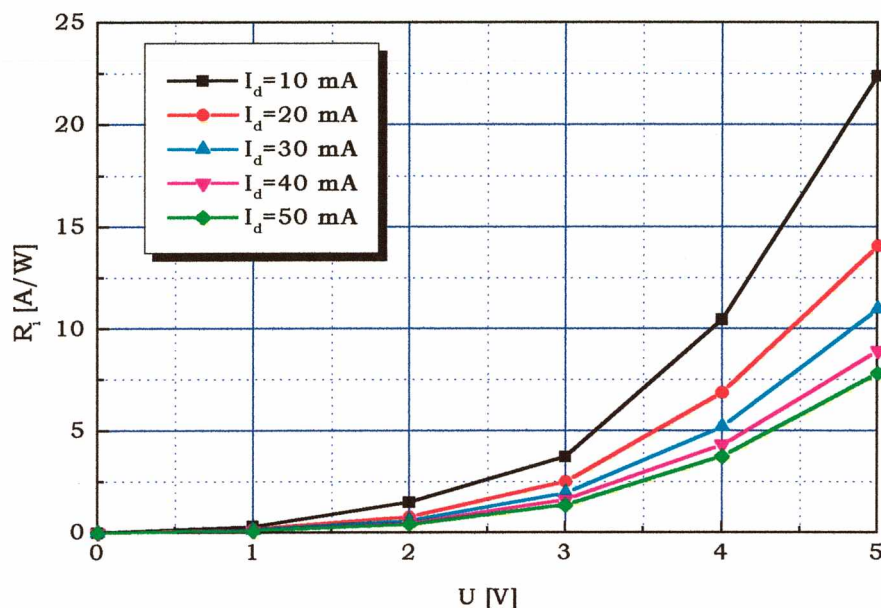
gdzie:

R_i – czułość prądowa fotodetektora,

I_f – natężenie fotoprądu,

$P_{opt.}$ – moc optyczna promieniowania padającego na detektor.

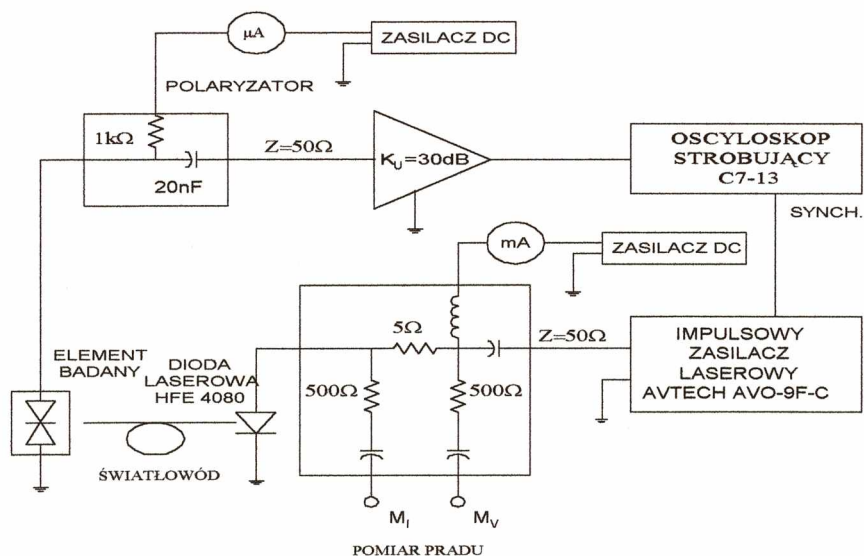
Zmierzone wartości czułości badanego detektora RCE są znacznie większe w porównaniu do struktur klasycznych. Wartości te zmieniają się od 1,4 do 10,4 A/W, dla typowych napięć polaryzacji (3 i 4 V) i różnych prądów diody laserowej. W przypadku detektorów klasycznych czułość prądowa dotychczas otrzymywanych struktur nie przekroczyła wartości 1 A/W.



Rys. 7.8. Czuość prądowa detektora RCE MSM w funkcji napięcia polaryzującego (parametrem jest prąd diody laserowej I_d).

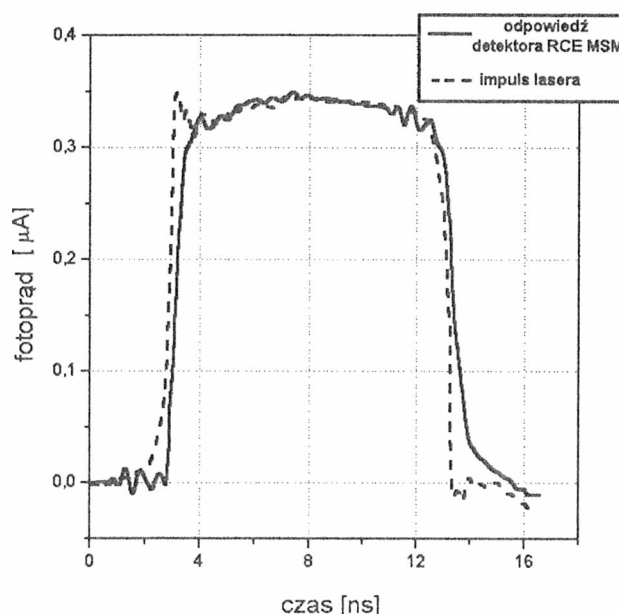
7.1.3.2. Pomiary detektorów RCE MSM w zakresie wysokich częstotliwości.

Pomiary impulsowe przeprowadzono wykorzystując specjalnie w tym celu zaprojektowany i zestawiony w Instytucie Techniki Mikrosystemów P.Wr. układ pomiarowy przedstawiony na rys. 7.9.



Rys. 7.9. Układ do pomiarów odpowiedzi impulsowych fotodetektorów.

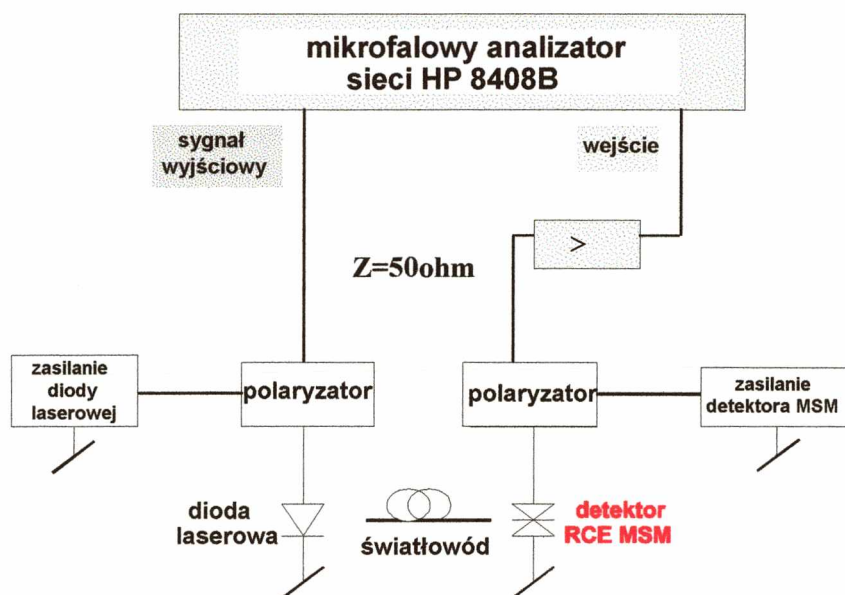
Zastosowano generator impulsów nanosekundowych Avtech AVO-3 z czasem narostu impulsu 300ps. Impulsowa dioda laserowa typu HFE 4080 (840nm, 1mW) była polaryzowana prądem progowym rzędu 3mA. Sygnał odpowiedzi detektora po wzmacnieniu (wzmacniacz szerokopasmowy - 30dB) był rejestrowany na oscyloskopie strobującym (pasmo 6GHz). Zmierzoną odpowiedź impulsową fotodetektora RCE MSM (próbka D) przedstawiono na rys. 7.10. Analizując wyniki pomiaru można wnioskować iż zmierzona odpowiedź fotodetektora RCE MSM, w szczególności czas narostu impulsu,



Rys. 7.10. Odpowiedź detektora RCE MSM na pobudzenie sygnałem optycznym lasera (próbka D).

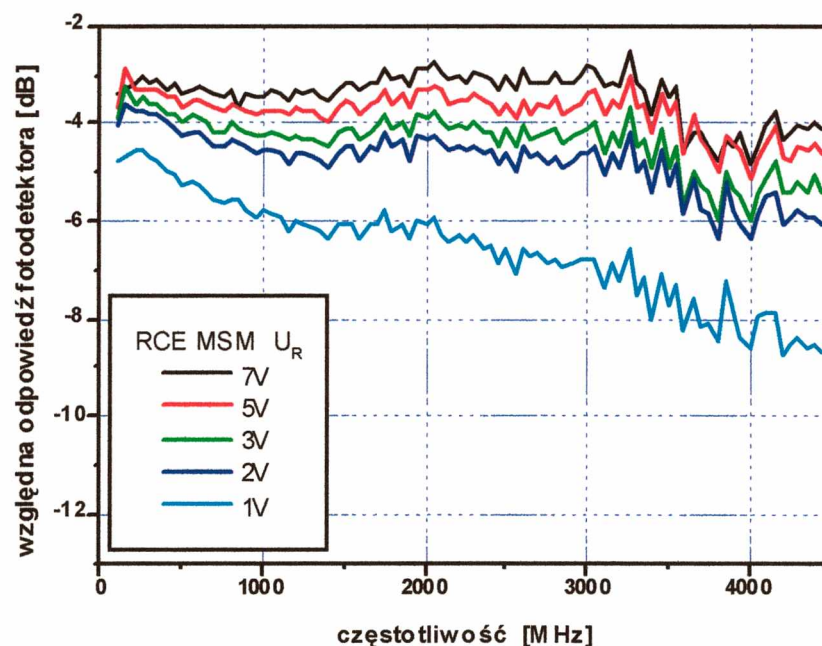
nie jest gorsza od parametrów impulsu optycznego zastosowanego lasera. Użyta dioda laserowa, najlepsza z dostępnych, ma typowe czasy narostu impulsu rzędu 300ps. Katalogowo przeznaczona jest do pracy na częstotliwościach powyżej 1GHz. Generator impulsowy zasilający laser ma czasy narostu impulsów również rzędu 300ps.

Wykonano także pomiary charakterystyk przenoszenia wykonanych detektorów RCE MSM. Układ pomiarowy przedstawiono na rys. 7.11. Źródłem pobudzenia była dioda laserowa, której prąd modulowano sygnałem sinusoidalnym z wyjścia mikrofalowego analizatora sieci HP 8408B. Moc na wyjściu generatora wynosiła 10mW, głębokość modulacji ok. 10%. Ze względu na silne niedopasowanie lasera, wyjściowa moc optyczna była rzędu mikrowatów. Sprzężenie optyczne pomiędzy laserem a badanym detektorem zapewniał światłowód pozycjonowany za pomocą mikromanipulatora. Sygnał wyjściowy z detektora był wzmacniany za pomocą 20dB wzmacniacza szerokopasmowego HP83006A.



Rys. 7.11. Schemat układu pomiarowego do badań charakterystyk częstotliwościowych detektorów.

Wyniki pomiarów pasma przenoszenia detektora RCE MSM (próbka D) przedstawiono na rys. 7.12. Pasma przenoszenia sięga 4GHz, ale jednocześnie jest ograniczone maksymalną częstotliwością pracy zastosowanej diody laserowej.



Rys. 7.12. Odpowiedź częstotliwościowa fotodetektora RCE MSM dla różnych napięć polaryzacji.

Wykonano również testowe struktury detektorów MSM, w których zastosowano dodatkową warstwę buforową typu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, w celu lepszego odseparowania obszaru czynnego detektora od wpływu podłoża z warstwą buforową GaAs. Wstępne badania tych struktur wykazały zdecydowane zmniejszenie prądu ciemnego (poniżej 10nA dla napięć polaryzacji $\leq 5\text{V}$) oraz bardzo dobrą pracę detektorów w zakresie wysokich

częstotliwości, co można tłumaczyć poprawą właściwości strukturalnych otrzymanej warstwy czynnej.

7.1.4. Wnioski.

1. Opracowana technologia niedomieszkowanych heterostruktur AlAs/GaAs została z powodzeniem zastosowana w konstrukcji detektora typu RCE MSM na długość fali 870nm (błąd względny w granicach 1%).
2. Na podstawie przeprowadzonych symulacji komputerowych stwierdzono, że podstawowym czynnikiem limitującym poprawne działanie urządzeń typu RCE jest umiejętność wytwarzania jak najlepszych zwierciadeł Bragga o współczynniku odbicia $R_2 > 90\%$.
3. Pomiary wykonanych struktur testowych detektorów RCE MSM potwierdzają korzyści wynikające z zastosowania w ich konstrukcji wnęki rezonansowej. Zaobserwowano wyraźny wzrost selektywności (szerokość połówkowa charakterystyki widmowej ok. 100nm) i czułości ($1,4 \div 10,4 \text{ A/W}$) w porównaniu z klasycznymi strukturami detektorów typu MSM.
4. Pomiary w zakresie wysokich częstotliwości wykazują, iż otrzymane struktury detektorów mogą z powodzeniem pracować do 4GHz.
5. Wykonano najprostszą strukturę detektora MSM, wykorzystującą efekt optycznego wzmocnienia wnękowego. Otrzymane wyniki pomiarowe zachęcają do dalszych prac w celu optymalizacji czynników, wpływających na poprawne działanie tego typu detektorów. Należy przede wszystkim:
 - **doskonalić technologię wytwarzania zwierciadeł Bragga, gdyż ich jakość decyduje o parametrach całego urządzenia,**
 - **zastąpić obszar czynny detektora (GaAs) materiałem o węższej przerwie energetycznej (np. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) w celu minimalizacji strat promieniowania w obszarze rezonatora, poza obszarem czynnym.**
6. Opracowana technologia niskowymiarowych struktur AlAs/GaAs spełnia wymagania konstrukcji detektorów typu RCE.

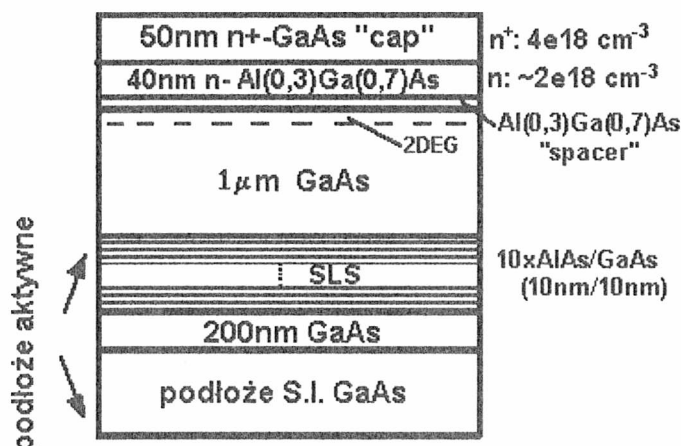
7.2. Tranzystor HEMT.

Technologia domieszkowanych heterostruktur $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, została zastosowana do wytworzenia klasycznej konstrukcji tranzystora z podwyższoną ruchliwością elektronów typu HEMT.

7.2.1. Projekt i technologia.

Zaprojektowano i wykonano klasyczną strukturę tranzystora HEMT przedstawioną na rys. 7.13. Stosowano dwa rodzaje podłoży:

1. Podłoże półizolacyjne: GaAs (SI) o średnicy 2" i orientacji krystalograficznej (100) z odchyłką $2\div 3^\circ$ w stronę osi [110].
2. Podłoże aktywne z osadzoną wcześniej strukturą naprężeniowych warstw supersieci SLS (Strained Layer Superlattice) w postaci: GaAs (SI) - bufor GaAs (200nm) - SLS $[10\times\text{AlAs (10nm)}/\text{GaAs (10nm)}]$.



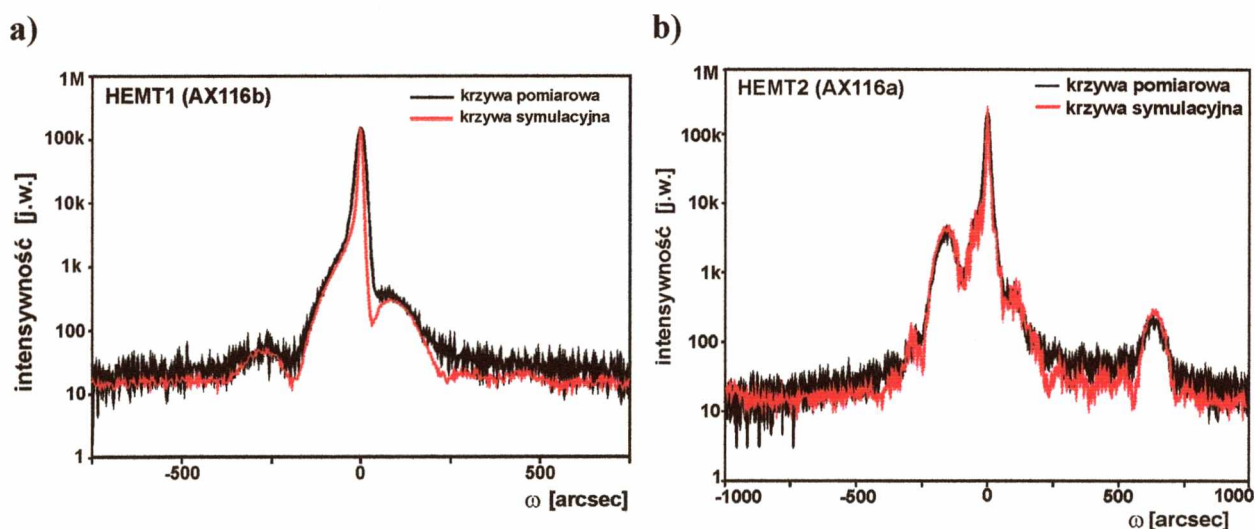
Rys. 7.13. Struktura epitaksjalna tranzystora HEMT.

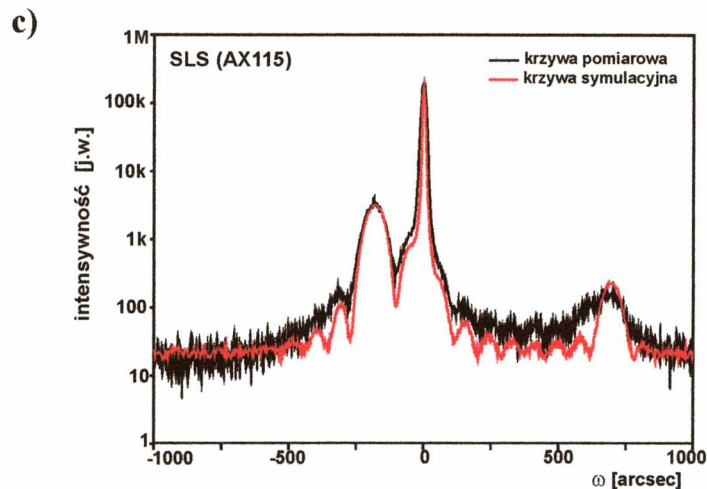
Zastosowanie naprężeniowych warstw supersieci (SLS) miało na celu lepsze odizolowanie struktury tranzystora HEMT od wpływu defektów i zanieczyszczeń podłoża oraz porównanie parametrów użytkowych takiego tranzystora (próbka AX116a: HEMT2) ze strukturą osadzoną na podłożu bez warstw SLS (próbka AX116b: HEMT1). Proces technologiczny prowadzono dla następujących parametrów wzrostu:

- $T_g = 760^\circ\text{C}$ (z wyjątkiem warstwy bufora GaAs osadzanej w temperaturze 670°C),
- $T_{\text{TMGa}} = -10,0\pm 0,1^\circ\text{C}$ (temperatura źródła TMGa),
- $T_{\text{TMAI}} = 18,0\pm 0,1^\circ\text{C}$ (temperatura źródła TMAI),
- $V_{\text{H}_2/\text{TMGa}} = 10/50\text{ml/min.}$,

- $V_{H_2/TMAI} = 3,9/500\text{ml/min.}$,
- $V_{AsH_3} = 350\text{ml/min.}$,
- $V_{SiH_4} = 20\text{ml/min.}$,
- $V_{H_2RUN} \approx 11\text{l/min.}$,
- $\tau_{GaAs}(\text{bufor}) = 75\text{min.}$ ($T_g=670^\circ\text{C}$),
- $\tau_{AlxGa1-xAs}(\text{„spacer”}) = 1\text{min.}$,
- $\tau_{n-AlxGa1-xAs:Si} = 5,5\text{min.}$,
- $\tau_{n-GaAs:Si}(\text{„cap”}) = 8\text{min.}$

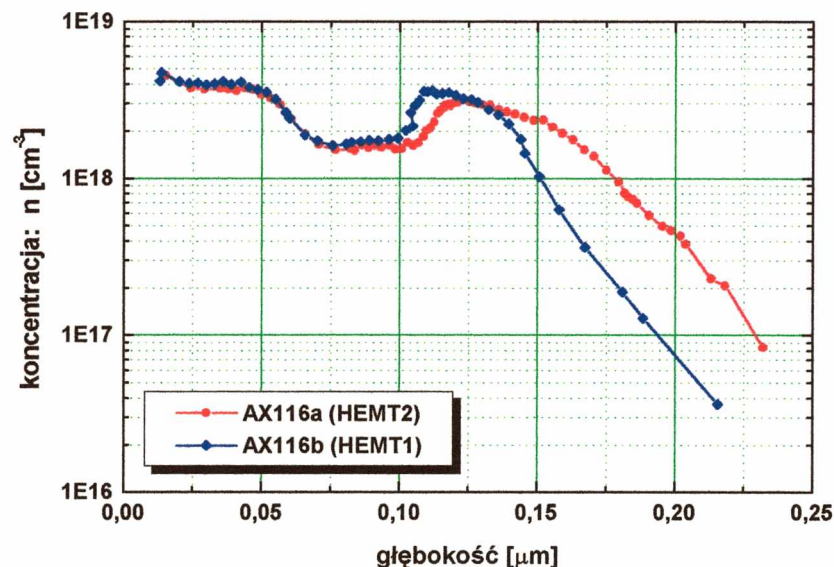
Po procesie epitaksji, na podstawie analizy krzywych odbić (pomiar HRXRD), oceniano jakość strukturalną otrzymanych tranzystorów HEMT, natomiast rozkład koncentracji nośników ładunku mierzono na profilerze elektrochemicznym firmy Bio-Rad (pomiar EC-V). Mierzono także widmo foteodbcicia (PR) dla tranzystora HEMT2. Otrzymane wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 7.14 i 7.15 i 7.16. Na rys. 7.14c zamieszczono dodatkowo dyfraktogram rentgenowski struktury SLS podłoża aktywnego, zmierzony przed procesem osadzania warstw tranzystora HEMT2. Pomiar rentgenowski i rozkład koncentracji nośników w otrzymanych strukturach tranzystorów HEMT1 i HEMT2 potwierdzają ich wysoką jakość strukturalną oraz zgodność uzyskanych grubości, składu chemicznego i poziomu domieszkowania warstw z wartościami planowanymi w eksperymencie (tabela 27). Jedynie grubość warstwy n+-GaAs „cap”, spełniającej jednocześnie funkcję warstwy podkontaktowej, jest o 15nm większa od planowanej (pomiar HRXRD).





Rys. 7.14. Dyfraktogramy rentgenowskie dla refleksu 0 0 4: a) tranzystora HEMT1 (podłoże bez warstw SLS); b) tranzystora HEMT2 (podłoże aktywne); c) struktury SLS podłoża aktywnego - $10\times\text{AlAs}$ (10nm) / GaAs (10nm).

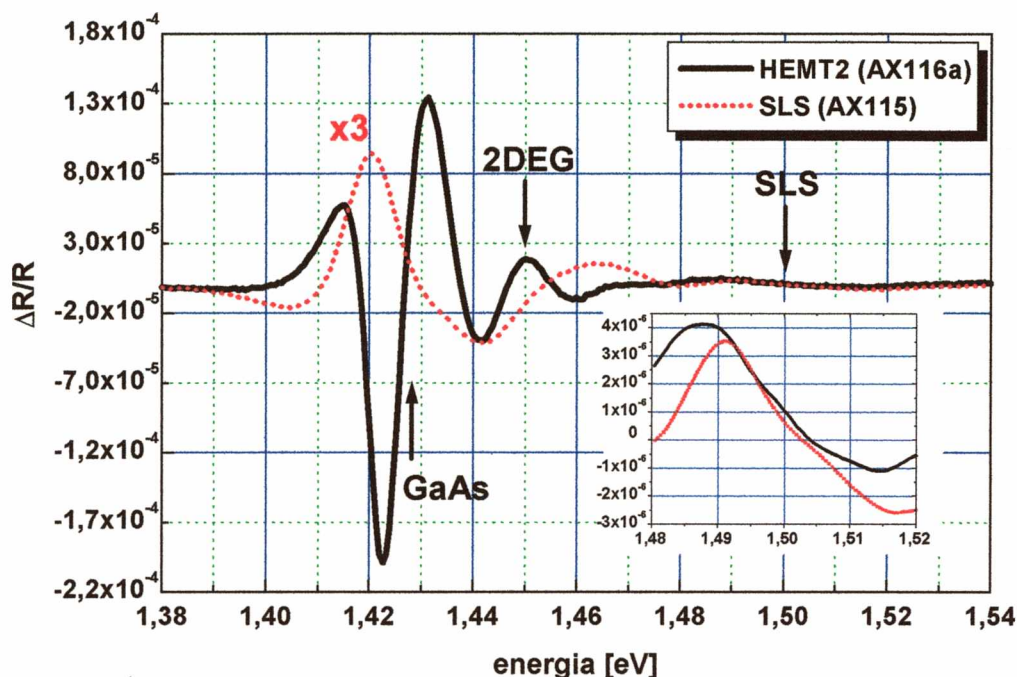
Rozkłady koncentracji nośników dla obu struktur tranzystorów (HEMT1 i HEMT2) praktycznie pokrywają się ze sobą (rys. 7.15). Na granicy warstw $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$, „spacer” - GaAs widoczne jest wyraźne podbicie koncentracji elektronów, co może świadczyć o obecności 2DEG.



Rys. 7.15. Rozkład koncentracji nośników w strukturach tranzystorów HEMT1 i HEMT2.

Na rys. 7.16 przedstawiono widmo fotoodbicia PR dla struktury tranzystora HEMT2 (próbka AX116a). Widoczny dodatkowy rezonans, powyżej przerwy energetycznej GaAs, wiązany jest przez wielu autorów z istnieniem dwuwymiarowego gazu elektronowego [127,128,129]. Obecność warstw SLS w strukturze badanego tranzystora widać w oscylacyjnym, bardzo słabym sygnale w okolicy 1,5eV. W celu sprawdzenia słuszności tej interpretacji zmierzono również widmo PR dla struktury warstw SLS (próbka AX115) i dołączono je (po 3-krotnym powiększeniu) do rys. 7.16. Oscylacje FK tego

widma pokrywają się ze słabym sygnałem obecnym w widmie tranzystora HEMT2 w okolicy 1,5eV. Dokładnie widać to na przedstawionym dodatkowo na rys. 7.16, powiększeniu obu widm PR w zakresie energii od 1,48 do 1,52eV.



Rys.7.16. Widma fotoodbicia PR, zmierzone w $T=300K$, dla struktury tranzystora HEMT2 (próbka AX116a) i warstw SLS (próbka AX115).

Następnym etapem technologii było wytworzenie kontaktów omowych AuGe/Ni/Au (źródło i dren) oraz kontaktu Schottky'ego pod bramkę na bazie trójwarstwy Ti/Pd/Au. Wszystkie obszary pod bramki trawiono w roztworze $H_3PO_4:H_2O_2:H_2O$ o stężeniu 1:1:200 (szybkość trawienia $0,02\mu m/min.$). Pomiary parametrów wykonanych struktur tranzystorów typu HEMT są w trakcie realizacji.

Tabela 27. Parametry warstw tranzystorów HEMT1 i HEMT2 (pomiar HRXRD i EC-V).

rodzaj warstwy próbka	$Al_xGa_{1-x}As$ „spacer”		$n-Al_xGa_{1-x}As$			$n+-GaAs$ „cap”	
	d [nm]	x	d [nm]	x	n [cm^{-3}]	d [nm]	n [cm^{-3}]
HEMT1 (AX116b)	5	0,3	40	0,3	$1,7 \cdot 10^{18}$	65	$4 \cdot 10^{18}$
HEMT2 (AX116a)	5	0,3	40	0,3	$1,7 \cdot 10^{18}$	65	$4 \cdot 10^{18}$

gdzie:

d – grubość warstwy (pomiar HRXRD),

x – zawartość glinu (pomiar HRXRD),

n – koncentracja nośników ładunku (pomiar EC-V).

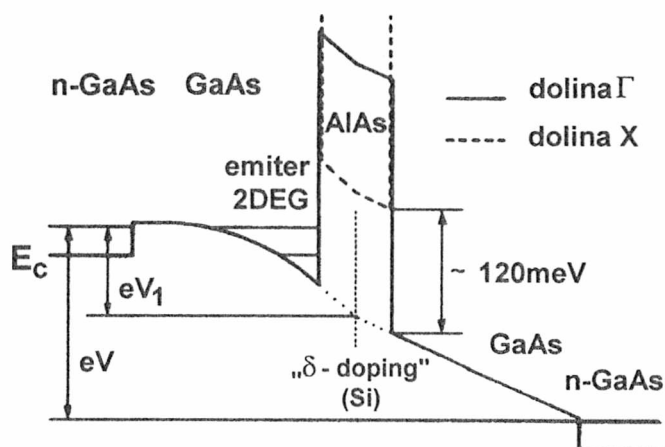
Technologię detektorów typu RCE MSM oraz tranzystorów HEMT zastosowano do wytworzenia zintegrowanego fotoodbiornika na 870nm. Na tym etapie badań można

stwierdzić, że opracowana technologia heterostruktur $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ może być stosowana do wytwarzania zaawansowanych struktur przyrządów mikrofalowych.

7.3. Struktura rezonansowej diody tunelowej z warstwą barierową AlAs planarnie domieszkowaną krzemem.

Technologia planarnego domieszkowania warstw epitaksjalnych („ δ -doping”) została zastosowana w strukturze rezonansowej diody tunelowej z pojedynczą barierą AlAs. Została opracowana jako struktura badawcza do analizy elektronowych stanów zlokalizowanych (defektów/domieszek) za pomocą zjawiska tunelowania rezonansowego 2DEG właśnie poprzez te stany. Badania będą prowadzone przez Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego, przy zastosowaniu niskich temperatur, silnych pól magnetycznych, ciśnienia hydrostatycznego i oświetlenia. Strukturę epitaksjalną diody oraz profil krawędzi pasma przewodnictwa E_c [130] przedstawiono na rys. 7.17.

n^+ GaAs: (510nm, $[\text{Si}]=4\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$)
n^- GaAs: (100nm, $[\text{Si}]=2\cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$)
„spacer”: GaAs (100nm)
bariera: 5,1nm AlAs
„ δ -doping”: $[\text{Si}]=1\cdot 10^{10}\text{cm}^{-2}$
bariera: AlAs (5,1nm)
„spacer”: GaAs (100nm)
n^- GaAs: (100nm, $[\text{Si}]=2\cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$)
n^+ GaAs: (1 μm , $[\text{Si}]=4\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$)
podłoże: n^+ GaAs:Te



Rys. 7.17. Struktura epitaksjalna i profil krawędzi pasma przewodnictwa [130] rezonansowej diody tunelowej z pojedynczą barierą AlAs, planarnie domieszkowaną krzemem.

7.3.1. Opis technologii.

Proces technologiczny prowadzono na podłożu GaAs, domieszkowanym tellurem, dla następujących parametrów wzrostu:

- $T_g = 670^\circ\text{C}$ (z wyjątkiem warstwy barierowej AlAs, planarnie domieszkowanej krzemem osadzanej w temperaturze 760°C),
- $T_{\text{TMGa}} = -10,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (temperatura źródła TMGa),
- $T_{\text{TMAI}} = 18,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (temperatura źródła TMAI),
- $V_{\text{H}_2/\text{TMGa}} = 10/50\text{ml/min.}$,

- $V_{H_2/TMAI} = 30/500\text{ml/min.}$,
- $V_{AsH_3} = 300\text{ml/min.}$ (350ml/min. dla warstwy barierowej AlAs),
- $V_{SiH_4} = 40\text{ml/min.}$ (dolna i górna elektroda: $n^+\text{GaAs}$),
- $V_{H_2RUN} \approx 1\text{l/min.}$,
- $\tau = 148,6\text{min.}$ (całkowity czas procesu technologicznego).

Wzrost warstwy barierowej i proces domieszkowania typu delta (rozdz. 5.4.3.1), realizowano w następujący sposób:

1. Wzrost pierwszej warstwy AlAs (grubość 5,1nm):

- skierowanie wodoru nasyconego parami TMAI do reaktora epitaksjalnego,
- wartość przepływu arsenowodoru $V_{AsH_3}=350\text{ml/min.}$,
- czas etapu: 80s.

2. Etap „pre - δ -doping purge step”:

- przerwanie procesu wzrostu warstwy AlAs i skierowanie wodoru nasyconego parami TMAI do linii VENT dozownika,
- zmniejszenie przepływu arsenowodoru V_{AsH_3} z 350 do 200ml/min.,
- czas etapu: 45s.

3. Etap domieszkowania typu delta – „ δ -doping step”:

- wprowadzenie domieszki donorowej do reaktora epitaksjalnego, przepływ silanu $V_{SiH_4}=10\text{ml/min.}$,
- wzrost przepływu arsenowodoru V_{AsH_3} z 200 do 500ml/min.,
- czas etapu: 90s.

4. Etap „post - δ -doping purge step”:

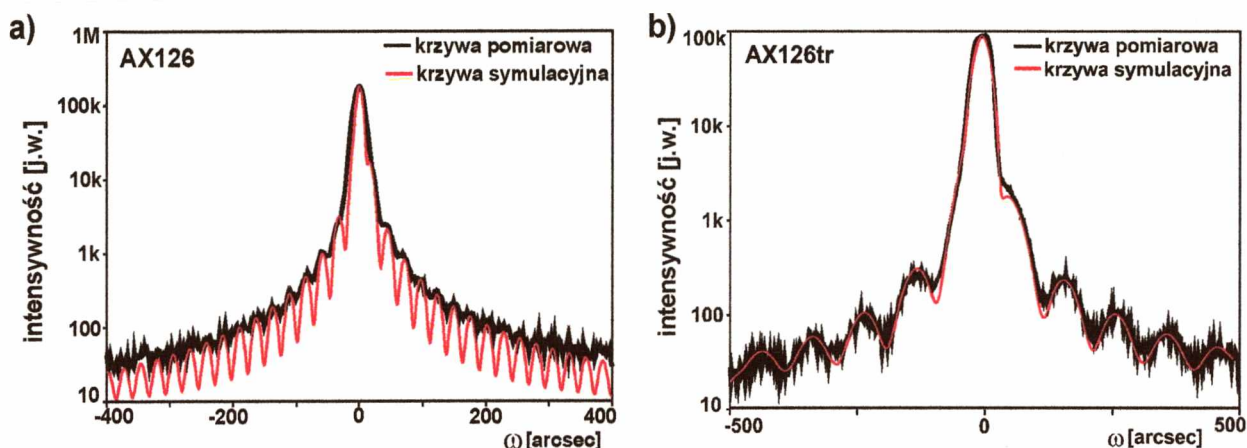
- usunięcie źródła domieszki z reaktora epitaksjalnego,
- zmniejszenie przepływu arsenowodoru V_{AsH_3} z 500 do 200ml/min.,
- czas etapu: 45s.

5. Wznowienie procesu wzrostu i epitaksja drugiej warstwy AlAs (grubość 5,1nm):

- skierowanie wodoru nasyconego parami TMAI z linii VENT do reaktora epitaksjalnego,
- wzrost przepływu arsenowodoru V_{AsH_3} z 200 do 350ml/min.
- czas etapu: 80s.

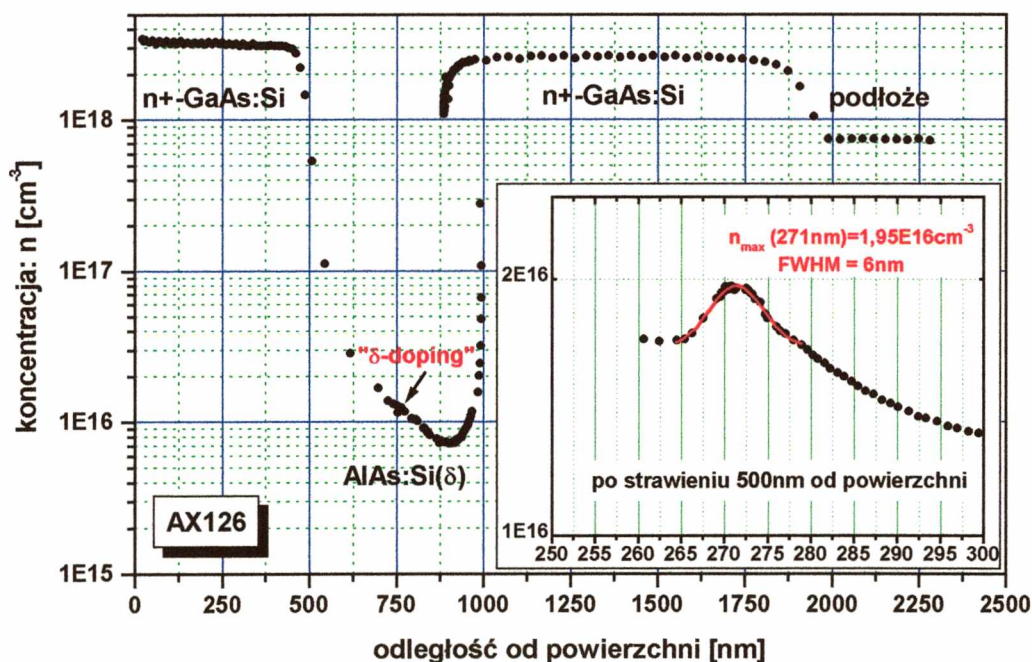
Jakość strukturalną otrzymanej diody (próbka AX126) oceniano na podstawie badań rentgenowskich (pomiar HRXRD), natomiast rozkład koncentracji domieszki

mierzone na profilerze elektrochemicznym firmy Bio-Rad. Ze względu na niską koncentrację domieszki w cienkiej warstwie barierowej AlAs (planowana grubość 10,2nm, koncentracja $[\text{Si}] = 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), pomiary EC-V wykonano dwukrotnie, tzn. dla całej struktury oraz dodatkowo po strawieniu górnej elektrody $n^+\text{GaAs}$ (ok. 500nm od powierzchni). Na rys. 7.18 przedstawiono krzywe odbić (refleks 004) dla całej struktury diody tunelowej (rys. 7.18a) i po strawieniu górnej elektrody $n^+\text{GaAs}$ (rys. 7.18b).



Rys. 7.18. Krzywe odbić dla refleksu 004 od struktury rezonansowej diody tunelowej: a) cała struktura; b) po usunięciu górnej elektrody $n^+\text{GaAs}$.

Na podstawie oscylacji interferencyjnych (Pendellösung), obecnych na obu krzywych odbić, określono łączną grubość (720nm) przypowierzchniowych warstw GaAs (górna elektroda $n^+\text{GaAs}$, $n^-\text{GaAs}$, „spacer” GaAs) i warstwy barierowej AlAs (10,5nm). Na rys. 7.19



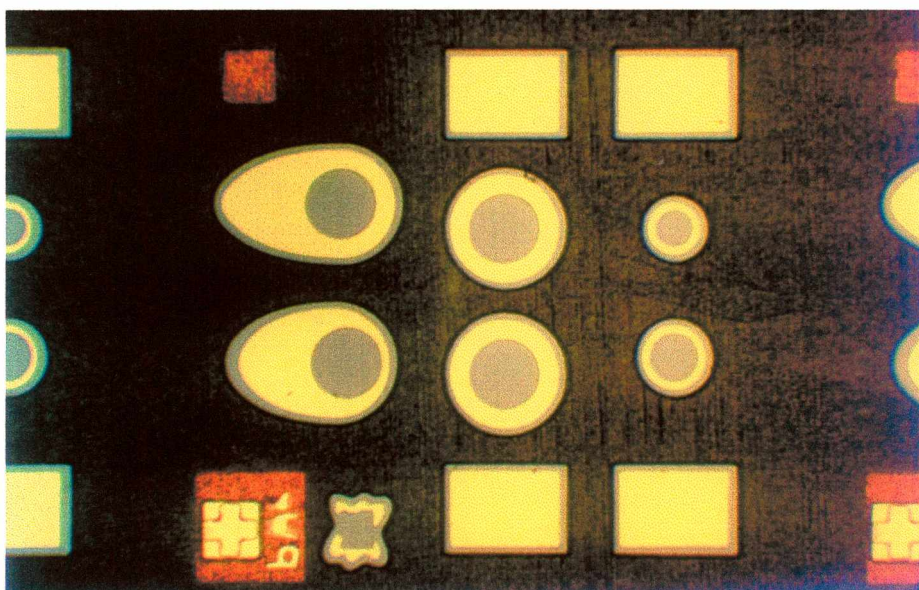
Rys. 7.19. Rozkład koncentracji domieszki w epitaksjalnej strukturze rezonansowej diody tunelowej (próbka AX126).

przedstawiono rozkład koncentracji nośników w całej strukturze diody, do którego dołączono profil rozkładu domieszki typu delta w warstwie AlAs zmierzony po usunięciu górnej elektrody n^+ GaAs (profil ten jest praktycznie niewidoczny przy pomiarze całej struktury). Stosując aproksymację rozkładu domieszki krzywą Gaussa określono jego szerokość połówkową ($\text{FWHM}_{\text{C-V}} \approx 6\text{nm}$). Maksimum koncentracji domieszki ($n_{\text{max}} = 1,95 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$) znajduje się ok. 771nm od powierzchni struktury. Otrzymane wyniki pomiarowe zestawiono w tabeli 28 (w nawiasach podano planowane wartości parametrów).

Tabela 28. Podstawowe parametry warstw struktury rezonansowej diody tunelowej (próbka AX126).

rodzaj warstwy	$d_{\text{C-V}}$ [nm]	d_{HRXRD} [nm]	$d_{\text{C-V}}(n_{\text{max}})$ [nm]	$d_{\text{HRXRD}}(n_{\text{max}})$ [nm]	$n_{\text{(C-V)}}$ [cm^{-3}]	$n_{\text{max(C-V)}}$ [cm^{-3}]	n_s [cm^{-2}]	$\text{FWHM}_{\text{C-V}}$ [nm]
n^+ - GaAs (górną elektrodą)	500 (510)	520 (510)	—	—	$3 \cdot 10^{18}$ ($4 \cdot 10^{18}$)	—	—	—
n^- - GaAs + „spacer” GaAs	200 (200)	200 (200)	—	—	—	—	—	—
AlAs	—	10,5 (10,4)	771 (715,2)	725,2 (715,2)	—	$1,95 \cdot 10^{16}$	$\sim 1 \cdot 10^{10}$ ($1 \cdot 10^{10}$)	6
n^- - GaAs + „spacer” GaAs	200 (200)	—	—	—	—	—	—	—
n^+ - GaAs (dolna elektroda)	1000 (1000)	—	—	—	$3 \cdot 10^{18}$ ($4 \cdot 10^{18}$)	—	—	—

Następnym etapem technologii było wytworzenie kontaktów omowych AuGe/Ni/Au. Zdjęcie wykonanej struktury (widok z góry) przedstawiono na rys. 7.20.



Rys. 7.20. Zdjęcie (widok z góry) badawczej struktury rezonansowej diody tunelowej z różną konfiguracją kontaktów omowych.

ROZDZIAŁ VIII**PODSUMOWANIE. WNIOSKI KOŃCOWE.****Podsumowanie**

Podstawą rozwoju konstrukcji przyrządów i układów scalonych, zarówno optoelektronicznych jak i mikrofalowych, jest m. in. doskonalenie technologii wytwarzania struktur niskowymiarowych, o których właściwościach decydują efekty kwantowe. Dlatego nader istotnym jest prowadzenie badań, mających na celu doskonalenie technik wytwarzania tego typu struktur, lepsze zrozumienie mechanizmów ich wzrostu, tak aby w pełni można było kontrolować proces technologiczny i sterować ich właściwościami elektrofizycznymi.

Prezentowana przez autorkę praca stanowi rozwinięcie badań kinetyki wzrostu niskowymiarowych warstw i heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Przedstawiono krytyczną analizę danych literaturowych, zwracając szczególną uwagę na ograniczenia i uwarunkowania metody MOVPE, decydujące o jakości i powtarzalności parametrów wytwarzanych struktur niskowymiarowych. Przeprowadzona analiza była podstawą określenia ramowych parametrów procesu technologicznego oraz planowania wstępnych prac doświadczalnych. W pracy omówiono wyniki przeprowadzonych badań, dotyczących kinetyki wzrostu niedomieszkowanych i domieszkowanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, ze szczególnym uwzględnieniem struktur niskowymiarowych. Głównym celem tych badań była analiza procesów wzrostu złożonych heterostruktur i opracowanie technologii zapewniającej sterowanie procesem ich wytwarzania w pełnym zakresie składów, grubości i właściwości elektrofizycznych, będących podstawą projektowania i wykonywania struktur przyrządowych.

Prezentowane wyniki badań są rezultatem przeprowadzenia ponad 200 procesów testowych na dwóch stanowiskach epitaksjalnych MOVPE, w tym 136 z zastosowaniem reaktora AIX200 R&D firmy AIXTRON.

W wyniku prac badawczych osiągnięto następujące cele:

1. Zbadano korelacje pomiędzy parametrami wzrostu i właściwościami niedomieszkowanych i domieszkowanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$.

2. Określono optymalny zakres parametrów technologicznych wzrostu niedomieszkowanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Dobór tych parametrów był możliwy dzięki bieżącej, szybkiej weryfikacji technologii przy zastosowaniu nowoczesnych metod pomiarowych jak: HRXRD, PL., PR, C-V, EC-V, PVS.
3. Wyznaczono podstawowe krzywe kalibracyjne stanowiska MOVPE z reaktorem R&D AIX200 dla wzrostu niedomieszkowanych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (zakres składów: $x=0,14\div0,82$).
4. Otrzymano zależności, przedstawione w pracy w postaci wzorów 34÷38, które pozwalają prognozować wyniki procesów otrzymywania nawet wielowarstwowych struktur, w tym niskowymiarowych.
5. Opracowano technologię niedomieszkowanych struktur zwierciadeł Bragga i warstw SLS przy zastosowaniu układu materiałowego AlAs/GaAs .
6. Opanowano technologię domieszkowania warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ krzemem i cynkiem, w zakresie składów i koncentracji domieszki użytecznym w konstrukcjach konkretnych struktur przyrządowych (tranzystory HEMT, przyrządy RCE, lasery heterozłączowe).
7. Opracowano metodę planarnego domieszkowania typu δ (Si) w warstwach GaAs , AlAs i $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$.
8. Wykonano strukturę detektora RCE MSM na długość $\lambda=870\text{nm}$, wykorzystującego efekt wewnętrznego wzmocnienia wnękowego.
9. Zastosowano technologię heterostruktur $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ w konstrukcji tranzystora typu HEMT.
10. Wykonano badawczą strukturę rezonansowej diody tunelowej z pojedynczą barierą AlAs , w której zastosowano technologię planarnego domieszkowania typu δ (Si).
11. Poza tym wytworzono szereg struktur przyrządowych, których pomiary i technologia są w trakcie realizacji. Należą do nich m. in.:
 - zintegrowany fotoodbiornik (HEMT+RCE MSM) na długość 870nm,
 - fotodetektor RCE PIN z warstwą czynną $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{As}$ na długość 980nm,
 - laser heterozłączowy z obszarem czynnym MQW - $5\times(\text{In}_{0,19}\text{Ga}_{0,81}\text{As}/\text{GaAs})$ i warstwami ograniczającymi $n\text{-Al}_{0,58}\text{Ga}_{0,42}\text{As}:\text{Si}$ oraz $p\text{-Al}_{0,58}\text{Ga}_{0,42}\text{As}:\text{Zn}$.

Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań kinetyki wzrostu niedomieszkowanych i domieszkowanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ w technice MOVPE oraz pomiary struktur przyrządowych, pozwalają stwierdzić, że podstawowy cel pracy, tzn.:

opracowanie technologii wzrostu niskowymiarowych warstw i heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ o jakości strukturalnej, parametrach optycznych i elektrofizycznych, spełniających wymagania nowoczesnych przyrządów optoelektronicznych i mikrofalowych oraz określenie korelacji pomiędzy właściwościami tych heterostruktur a parametrami procesu MOVPE,

został osiągnięty.

W szczególności należy stwierdzić, że:

1. Opracowana technologia niedomieszkowanych heterostruktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ zapewnia:
 - jednorodność nie gorszą niż 2% na podłożach o średnicy 2",
 - sterowanie grubością warstw na poziomie kilkunastu warstw atomowych oraz składem chemicznym warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ w zakresie użytecznym do konstrukcji przyrządów optoelektronicznych i mikrofalowych.
2. Dla warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ domieszkowanych krzemem i temperatur wzrostu $T_g=750\div 760^\circ\text{C}$, uzyskano praktycznie stały poziom koncentracji nośników w granicach $2\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$, niezależnie od stężenia silanu. Dla warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ domieszkowanych cynkiem, w tym samym zakresie temperaturowym, koncentracja dziur zmieniała się w zakresie $4\cdot 10^{16}\div 2,7\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$, w zależności od stosowanego stężenia DEZn.
3. W przypadku technologii planarnego domieszkowania typu δ , najwęższe szerokości połówkowe rozkładu domieszki krzemowej (pomiary C-V) otrzymano dla warstwy GaAs ($\text{FWHM}_{\text{C-V}} \approx 5,3\text{nm}$) i AlAs ($\text{FWHM}_{\text{C-V}} \approx 12,4\text{nm}$).
4. Technologia heterostruktur n- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ i AlAs/GaAs może być stosowana do wytwarzania zaawansowanych struktur przyrządów mikrofalowych (np. tranzystor HEMT i jego integracja z detektorem typu RCE MSM (lub PIN)) i optoelektronicznych.

5. Opracowana technologia planarnego domieszkowania została z powodzeniem zastosowana w badawczej strukturze rezonansowej diody tunelowej z pojedynczą barierą AlAs. Ostateczną jej weryfikacją będą wyniki badań przeprowadzonych przez Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ściana B., Góralewicz A., praca dyplomowa ITE P. Wr., 1990,
- [2] Licznarski B. i in., Raporty ITE P.Wr., SPR nr 14/1990, maszynopis,
- [3] Licznarski B. i in., Raporty ITE P.Wr., SPR nr 11/1992, maszynopis,
- [4] Tłaczała M. i in., Raporty ITE P.Wr., SPR nr 5/1995, maszynopis,
- [5] Tłaczała M. i in., Raporty ITE P.Wr., SPR nr 38/1995, maszynopis,
- [6] Paszkiewicz R. i in., w: Materiały 7th European Workshop on Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy and Related Growth Technique, June 8÷11, 1997, Berlin,
- [7] Herman M.A., *Heterozłącza półprzewodnikowe, fizyka, technologia, zastosowania*, PWN, Warszawa 1987,
- [8] Mroziejewicz B., Bugajski M., Nakwaski W., *Lasery półprzewodnikowe*, PWN, Warszawa 1985,
- [9] Madelung O. i in., Landolt-Börstein Bd 17a, *Semiconductors*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982,
- [10] Szaras St., *Budowa ciała stałego*, WN-T, Warszawa 1974,
- [11] Takahashi N.S., w: *Properties of aluminium gallium arsenide*, ed. Sadao Adachi, IEE INSPEC, EMIS Datareviews Series No. 7, London 1993, s. 3,
- [12] Halliwell M.A.G., *Appl. Physics*, **A58**, 1994, s. 135,
- [13] Kuan T.S., w: *Properties of aluminium gallium arsenide*, ed. Sadao Adachi, IEE INSPEC, EMIS Datareviews Series No. 7, London 1993, s. 7,
- [14] Adachi S., *J. Appl. Phys.*, **58(3)**, 1985, s. R1,
- [15] Lee D., w: *Properties of aluminium gallium arsenide*, ed. Sadao Adachi, IEE INSPEC, EMIS Datareviews Series No. 7, London 1993, s. 289,
- [16] Pavesi L., Guzzi M., *J. Appl. Phys.*, **75(10)**, 1994, s. 4779,
- [17] Adachi S., w: *Properties of aluminium gallium arsenide*, ed. Sadao Adachi, IEE INSPEC, EMIS Datareviews Series No. 7, London 1993, s. 89,
- [18] Walukiewicz W., *J. Cryst. Growth*, **107**, 1991, s. 268,167,
- [19] Nakajima O., Nagata K. i in., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 8, 1985, s. L596,
- [20] Ito H., Ishibashi T., Sugeta T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 4, 1985, s. L241,
- [21] Nakajima O., Nagata K. i in., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 10, 1985, s. L368,
- [22] Hiruma K., Mori M. i in., *J. Appl. Phys.*, **66(3)**, 1989, s. 1439,

- [23] Takakuwa H., Tanaka K. i in., IEEE Transactions on Electron Devices, **ED-33**, 5, 1986, s. 595,
- [24] Kinoshita H., Nishi S. i in., Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 3, 1985, s. 377,
- [25] Powell A.L., Button C.C. i in., Semicond. Sci. Technol., **5**, 1990, s. 586,
- [26] Basamaji P., Leycuras A. i in., J. Cryst. Growth, **93**, 1988, s. 83,
- [27] Kinoshita H., Nishi S. i in., Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 8, 1985, s. 1061,
- [28] Jürgensen H., Microelectronic Engineering, **18**, 1992, s. 140,
- [29] Salmer G., SPIE Proceedings, Optoelectronic Integrated Circuit Materials, Physics, and Devices, ed. Razeghi M., Park Y-S., Witt G.L., 6÷9 Feb. 1995, California, vol. **2397**, s. 400,
- [30] Yin Y., Qiang H., Pollak F.H., Appl. Phys. Lett., **61**(13), 1992, s. 1579,
- [31] Yang G.H., Park S.G. i in., Appl. Phys. Lett., **60**, 1992, s. 2380,
- [32] Arai K., Mizutani T., Yanagawa F., Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 8, 1985, s. L623,
- [33] Oe K., Hirano M. i in., Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 5, 1985, s. L335,
- [34] Referaty IV Sympozjum Techniki Laserowej, Szczecin 1993,
- [35] Bugajski M., w: Technologia Elektronowa. VI Konf. Naukowa ELTE'97 – Krynica, T. 2, Kraków: AGH, 1997, s. 29,
- [36] Berger P.D. i in., SPIE Proceedings, Optoelectronic Integrated Circuit Materials, Physics, and Devices, ed. Razeghi M., Park Y-S., Witt G.L., 6÷9 Feb. 1995, California, vol. **2397**, s.726,
- [37] III-Vs Review, **7**, 1994, s. 15,
- [38] Laser Focus World, May 1995, s. 86,
- [39] Thornton R. L. i in., Appl. Phys. Lett., **45**(10), 1984, s. 1028,
- [40] Ünlü M. S., Strite S., J. Appl. Phys., **78**(2), 1995, s.607,
- [41] Waclawek J., Kováč J. i in., Electron. Lett., **33**, 1997, s. 71,
- [42] Levine B.F. i in., J. Appl. Phys. Lett., **72**(9), 1992, s. 4429,
- [43] Wang Y.H., Li S.S., Appl. Phys. Lett., **62**(1), 1993, s. 93,
- [44] Köck A. i in., Appl. Phys. Lett., **60**(16), 1992, s. 2011,
- [45] Berger V. i in., Appl. Phys. Lett., **62**(4), 1993, s. 378,
- [46] Schneider H. i in., Appl. Phys. Lett., **58**(20), 1991, s. 2234,
- [47] Fink T. i in., SPIE Proceedings, Optoelectronic Integrated Circuit Materials, Physics, and Devices, ed. Razeghi M., Park Y-S., Witt G.L., 6÷9 Feb. 1995, California, vol. **2397**, s. 31,
- [48] Laser Focus World, 1996, s.83,

- [49] Stringfellow G.B., J. Cryst. Growth, **137**, 1994, s. 212,
- [50] Kuesters H.K., De Cooman B.C. i in., J. Cryst. Growth, **71**, 1985, s. 514,
- [51] Herman M.A., *Fizyczne problemy epitaksji półprzewodnikowych struktur warstwowych stosowanych w przyrządach optoelektronicznych*, PWN, Warszawa, 1987,
- [52] Whiteley J.S., Ghandhi S.K., J. Electrochem. Society, **130**, 1983,
- [53] Chen C.Y. i in., Appl. Phys. Lett., **41**, 1982, s.282,
- [54] Korbutowicz R., praca doktorska ITE P. Wr., 1995,
- [55] Leys M.R., Chemtronics, **4**, 1989, s.31,
- [56] Tischler M.A., Potemski R.M. i in., J. Cryst. Growth, **107**, 1991, s. 268,
- [57] J. Quimet, Dissertation University of Connecticut, USA, 1962,
- [58] Bradley R.R., Ash R.M. i in., J. Cryst. Growth, **77**, 1986, s. 629,
- [59] Makarov Yu.N., Zhmakin A.I., J. Cryst. Growth, **100**, 1990, s. 646,
- [60] Regis J. Betsch, J. Cryst. Growth, **77**, 1986, s. 210,
- [61] Mawst L.J., Costrini G. i in., Semicond. International, 1986, s. 61,
- [62] Kuech T.F., Wolford D.J. i in., J. Appl. Phys., **62(2)**, 1987, s. 632,
- [63] Seki T., Tanno K., J. Electrochem. Soc., **122**, 8, 1975, s. 1108,
- [64] Lee D., w: *Properties of aluminium gallium arsenide*, ed. Sadao Adachi, IEE INSPEC, EMIS Datareviews Series No. 7, London 1993, s.289,
- [65] Dieter R.J. i in., Microelectronic Engineering, **18**, 1992, s. 189,
- [66] Kuech T.F., Veuhoff E. i in., J. Cryst. Growth, **77**, 1986, s. 257,
- [67] Tanamura K., Ogawa J. i in., Appl. Phys. Lett., **50**, 17, 1987, s. 1149,
- [68] Stringfellow G.B., *Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Academic Press, Boston 1989,
- [69] Jones A.C., Jacobs P.R., Rushworth S., J. Cryst. Growth, **96**, 1989, s. 769,
- [70] Kobayashi N., Makimoto T., Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 10, 1985, s. L824,
- [71] Stringfellow G.B., J. Cryst. Growth, **53**, 1981, s. 42,
- [72] Yates J.T., Hübner A. i in., Appl. Surface Sci., **82/83**, 1994, s. 180,
- [73] Kuech T.F., Tischler M.A. i in., J. Cryst. Growth, **98**, 1989, s. 174,
- [74] Hayafuji N., Mizuguchi K. i in., J. Cryst. Growth, **77**, 1986, s. 281,
- [75] Vilela M., Beaumont B., Guillaume J.C. i in., V Europ. Workshop, Malmö'93,
- [76] Suski T., Leszczyński M., w: Mater. konf. z pierwszego ogólnopolskiego spotkania n.t. „Wysokorozdzielcza dyfraktometria i topografia rentgenowska”, Szklarska Poręba 1996, s. 11,
- [77] Dobaczewski L., Peaker A.R. i in., w: *Properties of aluminium gallium arsenide*, ed.

- Sadao Adachi, IEE INSPEC, EMIS Datareviews Series No. 7, London 1993, s. 278,
- [78] Fujisawa T., Yoshino J., Kukimoto H., J. Cryst. Growth, **98**, 1989, s. 243,
 - [79] Springthorpe A.J., King F.D., Becke A., J. Electron. Mater., **4**, 1975, s. 101,
 - [80] Chadi D. J., Chang K. J., Phys. Rev. Lett., **61**, 1980, s. 873,
 - [81] Basmaji P., Zaouk A., Gibart P., Appl. Phys. Lett. **54(12)**, 1989, s. 1121,
 - [82] Tłaczała M. i in., Raporty ITE P.Wr. SPR nr 38/1995, maszynopis,
 - [83] Instrukcja filtru SORBAL firmy Alphagaz,
 - [84] Instrukcja generatora wodoru firmy Johnson Matthey,
 - [85] Góralewicz A. i in., Raporty ITE P.Wr. SPR nr 16/1990, maszynopis,
 - [86] Licznerski B. i in., Raporty ITE P.Wr. SPR nr 9/1990, maszynopis,
 - [87] Helak Z. i in., w: Technologia elektronowa. V Konf. Naukowa ELTE'94 – Szczyrk, T.1, Warszawa 1994, s. 154,
 - [88] Helak Z. i in., w: Technologia elektronowa. V Konf. Naukowa ELTE'94 – Szczyrk, T.1, Warszawa 1994, s. 150,
 - [89] Tłaczała M. i in., Raporty ITE P.Wr. SPR nr 37/1996, maszynopis,
 - [90] Kavokin A., Kaliteevski M. A., J. Appl. Phys., **79(2)**, 1996, s. 595,
 - [91] Chang S. J., Chang C. S. i in., IEEE Photonics Technology Letters, **9**, 1997, s. 182,
 - [92] Synowiec Z., Ściana B., Panek M., Elektronika 1995, **R. 36**, nr 8, s. 8,
 - [93] Dane producenta związków metaloorganicznych - firma Morton International, Inc.,
 - [94] Fujita S., Imaizumi i in., J. Cryst. Growth, **93**, 1988, s. 1,
 - [95] Jezierski K. i in., J. Appl. Phys., **77**, 1995, s. 4139,
 - [96] Aebi V., Cooper C. B. i in., J. Cryst. Growth, **55**, 1981, s. 517,
 - [97] Li G., Petravić M., Jagadish C., J. Appl. Phys., **79(7)**, 1996, s. 3554,
 - [98] Li G., Linnarsson M., Jagadish C., J. Cryst. Growth, **154**, 1995, s. 231,
 - [99] Li G., Jagadish C., Appl. Surface Sci., **92**, 1996, s. 138,
 - [100] Kim Y., Kim M.S., Min S-K., J. Appl. Phys., **68(6)**, 1990, s. 2747,
 - [101] Ullrich B., Schubert E.F. i in., Appl. Phys. **A47**, 1988, s.123,
 - [102] Wang D. P., Chen C. C., Shen T. L., J. Appl. Phys., **80(12)**, 1996, s. 6980,
 - [103] Hsu T. M., Chang W. H. i in., J. Appl. Phys., **84**, 1998, s. 1074,
 - [104] Walukiewicz W., w: *Properties of aluminium gallium arsenide*, ed. Sadao Adachi, IEE INSPEC, EMIS Datareviews Series No. 7, London 1993, s. 167,
 - [105] Yong Kim, Moo-Sung Kim, Suk-Ki Min, Proc. 5-th Europ. Workshop, Malmö'93, s. D19,
 - [106] Misiewicz J. i in., Phys. Status Solidi B, **183**, 1994, s. K43,
 - [107] Jezierski K. i in., Phys. Status Solidi A, **147**, 1995, s. 467,

- [108] Instrukcja obsługi *Materials Research Diffractometer*, Philips; Wie Ch. R., Mater. Sci. Eng., **R15**, 1994, p. 1,
- [109] Halliwell M. A. G., Appl. Phys., **A58**, 1994, s. 135,
- [110] Instrukcja sondy elektrochemicznej CV PN4300 i przystawki do spektroskopii fotowoltaicznej PVS firmy Bio-Rad,
- [111] Świt A., Pułtorak J., *Przyrządy półprzewodnikowe*, WNT, Warszawa, 1979,
- [112] Radziejewicz D., Ściana B. i in., w: Materiały ISSE'99, May 18th ÷ 19th 1999, Dresden, Germany, s.255,
- [113] Ściana B., Radziejewicz D. i in., w: Materiały VII Seminarium nt: „Powierzchnia i struktury cienkowarstwowe”, wrzesień 1999, Kazimierz Dolny, s. 67, przyjęte do druku w: Electron Technology, **33**, 2000,
- [114] Misiewicz J. i in., SPIE Proceedings, Optoelectronic Integrated Circuit Materials, Physics, and Devices, ed. Razeghi M., Park Y-S., Witt G.L., 6÷9 Feb. 1995, California, vol. **2397**, s. 156,
- [115] Misiewicz J. i in., Adv. Mater. Opt. Electron., **5**, 1995, s. 321,
- [116] Jezierski K. i in., Vacuum, **48**, 1997, s. 277,
- [117] Misiewicz J., Sęk G., Sitarek P., *Podstawy spektroskopii modulacyjnej półprzewodników*, Dolnośląska Agencja jerG, Wrocław 1998,
- [118] Misiewicz J., Sęk G., Sitarek P., *Spektroskopia fotoodbićowa struktur półprzewodnikowych*, Oficyna Wydawnicza P.Wr., Wrocław 1999,
- [119] Pavesi L., Guzzi M., J. Appl. Phys., **75(10)**, 1994, s. 4836,
- [120] Zborowska-Lindert I. i in., w: Technologia Elektronowa. VI Konf. Naukowa ELTE'97 – Krynica, T. 2, Kraków: AGH, 1997, s. 218,
- [121] Szreter M. i in., Raporty ITE P.Wr. SPR nr 13/1997, maszynopis,
- [122] Tłaczała M. i in., Raporty ITM P.Wr. PRE nr 1/1999, maszynopis,
- [123] Tłaczała M. i in., Raporty ITM P.Wr. SPR nr 17/1999, maszynopis,
- [124] Jervase J. A., Zebda Y., IEEE J. Quantum Electron., **34**, 1998, s. 1129,
- [125] Czernecki R., praca dyplomowa ITM PWr. 1999,
- [126] Siuzdak J., *Wstęp do współczesnej telekomunikacji światłowodowej*, WKŁ, Warszawa, 1997, s.40,
- [127] Glembocki O. J., Shanabrook B. V. i in., Appl. Phys. Lett. **46**, 1985, s. 970,
- [128] Hsu T. M., Tien Y. C. i in., J. Appl. Phys., **72**, 1992, s. 1065,
- [129] Sydor M., Jähren N., J. Appl. Phys., **62**, 1990, s. 7423,
- [130] Itskevich I. E., Eaves L. i in., Phys. Review B, **57**, 1998, s. 7214.

DODATEK

INFORMACJA NA TEMAT WYKORZYSTANIA CZĘŚCI PRACY W PUBLIKACJACH I SPRAWOZDANIACH

Wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej zostały częściowo wykorzystane w poniższych publikacjach, raportach i sprawozdaniach:

- [1] Misiewicz J., Markiewicz P., Rębisz J., Gumienny Z., Panek M., **Ściana B.**, Tłaczała M. - Photorefectance spectroscopy of MOCVD grown GaAs epilayers, Phys. Status Sol. B, **183**, 1994, s. K43,
- [2] Jezierski K., Misiewicz J., Markiewicz P., Panek M., **Ściana B.**, Tłaczała M., Korbutowicz R. - Interface and surface photorefectance spectra for GaAs/SI-GaAs structures, Phys. Status Sol. A, **147**, 1995, s. 467,
- [3] Jezierski K., Markiewicz P., Misiewicz J., Panek M., **Ściana B.**, Korbutowicz R., Tłaczała M. - Application of Kramers-Kronig analysis to the photorefectance spectra of heavily doped GaAs:Si-GaAs structures, J. Appl. Phys., **77**, 1995, s. 4139,
- [4] Synowiec Z., **Ściana B.**, Panek M., Badanie pojemnościowo-napięciowe półprzewodników A(III)B(V) z wykorzystaniem złącza elektrolit-półprzewodnik, Elektronika 1995, **R.36**, s. 8,
- [5] Jezierski K., Sitarek P., Misiewicz J., Panek M., **Ściana B.**, Korbutowicz R., Tłaczała M. - Interface and surface subsignals in photorefectance spectra for GaAs/SI-GaAs, Acta Phys. Pol. A, **88**, 1995, s. 751,
- [6] Misiewicz J., Jezierski K., Sitarek P., Markiewicz P., Korbutowicz R., Panek M., **Ściana B.**, Tłaczała M. - Photorefectance spectroscopy of MOCVD grown GaAs/GaAlAs structures, w: SPIE Proceedings, Optoelectronic Integrated Circuit Materials, Physics, and Devices, ed. Razeghi M., Park Y-S., Witt G.L., 6÷9 Feb. 1995, California, vol. **2397**, s. 156,
- [7] Misiewicz J., Jezierski K., Sitarek P., Markiewicz P., Korbutowicz R., Panek M., **Ściana B.**, Tłaczała M. - Photorefectance characterisation of GaAs/GaAlAs structures grown by MOCVD, Adv. Mater. Opt. Electron., **5**, 1995, s. 321,

- [8] Jezierski K., Sitarek P., Misiewicz J., Panek M., **Ściana B.**, Korbutowicz R., Tłaczała M. - Surface and interface of GaAs/SI-GaAs structures investigated by photoreflectance spectroscopy, *Vaccum*, **48**, 1997, s. 277,
- [9] Zborowska-Lindert I., Tłaczała M., Jankowski B., Korbutowicz R., Radziejewicz D., **Ściana B.**, Sankowska A., Patela S., Boratyński B. - Fotodetektory PIN GaAs, w: *Technologia Elektronowa. VI Konf. Naukowa ELTE'97 – Krynica, T. 2*, Kraków: AGH, 1997, s. 218,
- [10] Radziejewicz D., **Ściana B.**, Tłaczała M., Korbutowicz R., Paszkiewicz R., Kozłowski J., Panek M., Misiewicz J., Bryja L., Ciorga M., Sęk G. - Properties of $Ga_{1-x}In_xAs/GaAs$ multilayered system, *Mol. Phys. Rep.*, **21**, 1998, s. 113,
- [11] Radziejewicz D., **Ściana B.**, Zborowska-Lindert I., Sęk G., Misiewicz J., Tłaczała M. - InGaAs/GaAs MQW light-emitted-diode, w: *Materiały ISSE'99, May 18th ÷ 19th 1999, Dresden, Germany*, s.255,
- [12] **Ściana B.**, Radziejewicz D., Zborowska-Lindert I., Boratyński B., Czarnecki R., Sitarek P., Misiewicz J., Tłaczała M. - Technology and characterisation of resonant cavity enhanced MSM GaAs photodetectors, w: *Materiały VII Seminarium nt: „Powierzchnia i struktury cienkowarstwowe”, wrzesień 1999, Kazimierz Dolny*, s. 67, przyjęte do druku w: *Electron Technology*, **33**, 2000,
- [13] Tłaczała M., Korbutowicz R., Panek M., Paszkiewicz B., Paszkiewicz R., Radziejewicz D., **Ściana B.** - Opracowanie i uruchomienie stanowiska MOCVD wersja II, Raporty ITE P.Wr., SPR nr 38/1995, maszynopis,
- [14] Panek M., Paszkiewicz B., Radziejewicz D., **Ściana B.**, Tłaczała M. - Opracowanie metody pomiaru zmian admitancji półprzewodników w funkcji czasu przy pobudzeniach impulsowych, Raporty ITE P.Wr., SPR nr 19/1996, maszynopis,
- [15] Zborowska-Lindert I., Boratyński B., Foks U., Gizicka K., Jankowski B., Korbutowicz R., Panek M., Paszkiewicz B., Paszkiewicz R., Patela S., Radziejewicz D., Siciński A., Smug W., Szreter M., **Ściana B.**, Tłaczała M. - Konstrukcja i technologia detektorów promieniowania P-I-N, Raporty ITE P.Wr., SPR nr 35/1996, maszynopis,
- [16] Radziejewicz D., **Ściana B.**, Tłaczała M., Korbutowicz R., Paszkiewicz R., Kozłowski J., Panek M., Misiewicz J., Bryja L., Ciorga M., Sęk G. -

- Optyczne i strukturalne własności wielowarstwowego układu $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, Raporty ITE P.Wr., PRE nr 25/1997, maszynopis,
- [17] Patela S., Łowkis R., Paszkiewicz B., Paszkiewicz R., Panek M., Radojewski J., Sankowska A., Siciński A., **Ściana B.**, Tłaczała M., Żaluk Z., Ćwik T., Klimas B., Stec W. – Zintegrowany modulator optyczny na podłożu z arsenku galu, Raporty ITE P.Wr., SPR nr 20/1997, maszynopis,
 - [18] Szreter M., Boratyński B., Foks U., Gizicka K., Jankowski B., Korbutowicz R., Panek M., Paszkiewicz B., Paszkiewicz R., Radziejewicz D., Siciński A., Smug W., Synowiec Z., **Ściana B.**, Tłaczała M., Zborowska-Lindert I. – Badanie i rozwijanie technologii tranzystorów MESFET i HEMT, Raporty ITE P.Wr., SPR nr 13/1997, maszynopis,
 - [19] Korbutowicz R., Panek M., Paszkiewicz B., Paszkiewicz R., Radziejewicz D., **Ściana B.**, Tłaczała M. – Badanie zmian admitancji półprzewodników, szczególnie AIII-BV, pod wpływem pobudeń impulsowych, Raporty ITE P.Wr., SPR nr 22/1997, maszynopis,
 - [20] Tłaczała M., Boratyński B., Korbutowicz R., Kozłowski J., Panek M., Paszkiewicz R., Paszkiewicz B., Radziejewicz D., **Ściana B.**, Foks U., Depka M., Gądek R., Tańcula M. - Konstrukcja i technologia struktury pompy laserowej z zastosowaniem wielowarstwy $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$, Raporty ITM P.Wr., SPR nr 32/1997, maszynopis,
 - [21] Tłaczała M., Boratyński B., Kozłowski J., Korbutowicz R., Misiewicz J., Panek M., Paszkiewicz R., Paszkiewicz B., Patela S., Radziejewicz D., Sitarek P., Sęk G., Szreter M., **Ściana B.**, Zborowska-Lindert I. – Opracowanie technologii wytwarzania i charakteryzacji modeli testowych struktur przyrządów optoelektronicznych i mikrofalowych przeznaczonych do konstrukcji układów scalonych i mikrosystemów, Raporty ITM P.Wr., PRE nr 1/1999, maszynopis,
 - [22] Tłaczała M., Korbutowicz R., Paszkiewicz R., Paszkiewicz B., Boratyński B., Zborowska-Lindert I., Jankowski B., Górecka-Drzazga A., Panek M., Zubel I., Ohly T., **Ściana B.**, Radziejewicz D., Budziński D., Muszyńska D., Smug W., Siciński A. – Konstrukcja i technologia pompy laserowej do wzmacniacza EDFA, Raporty ITM P.Wr., SPR nr 17/1999, maszynopis.